

**Heteroepitaktischer Diamant
mit (111) Orientierung:
Untersuchungen zu Wachstum, intrinsischen
Spannungen und Defekten**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

von

Björn-Christoph Siegfried Gallheber

Augsburg, Juni 2018



1. Gutachter: Prof. Dr. Manfred Albrecht
 2. Gutachter: Prof. Dr. Achim Wixforth
- Tag der mündlichen Prüfung: 14.09.2018

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Diamant	5
2.1.1	Die verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen	5
2.1.2	Eigenschaften von Diamant	8
2.1.3	Diamant als Material für Neutronenmonochromatoren	9
2.2	Synthese von Diamant	17
2.2.1	Das Konzept des α -Parameters	21
2.2.2	Homoepitaxie und Heteroepitaxie von Diamant	23
2.2.3	Das Mehrschichtsystem Diamant/Ir/YSZ/Si	24
2.2.4	Gleichspannungsunterstützte Diamantnukleation auf Iridium	27
2.2.5	Mechanismen des Diamantwachstums auf atomarer Skala	29
2.2.6	Off-axis Wachstum	31
2.2.7	Mechanismus der Texturverbesserung	34
2.2.8	Versetzungen	35
2.3	Versetzungsbasierter Aufbau von intrinsischen Spannungen	38
2.4	Spannungsanalyse an Schichtsystemen	41
2.4.1	Beschreibung von Dehnungs- und Spannungszuständen über Tensoren	42
2.4.2	Bestimmung des Dehnungs- und Spannungstensors über Röntgenbeugung	43
2.4.3	Thermische Spannungen	45
3	Analysemethoden	47
3.1	Röntgenbeugung (XRD)	47
3.1.1	Grundlagen	47
3.1.2	Experimenteller Aufbau	49
3.1.3	Messmethoden	50

3.2	Neutronenbeugung	54
3.3	Ramanspektroskopie	55
3.3.1	Spannungsanalyse mittels Mikro-Ramanspektroskopie	56
3.4	Rasterelektronenmikroskopie SEM	59
3.5	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	60
3.6	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	61
3.7	Profilometrie	63
3.8	Weißlicht-Reflektions-Spektroskopie	63
4	Epitaxieeigenschaften des (111)-orientierten Schichtsystems	65
5	Ermittlung stabiler Wachstumsbedingungen für (111) Diamant	69
5.1	Ausbildung biaxialer Spannung für (111)-orientierten Diamant	71
5.1.1	Rotationssymmetrische Spannungszustände von on-axis Proben	72
5.1.2	Spannungszustand von Proben mit OA Verkipfung in Richtung [110] und [112]	73
5.1.3	Spannungszustand von Proben mit OA Verkipfung in Richtung [1 $\bar{1}$ 0]	78
5.2	Aufhebung der Anisotropie durch Reduzierung des Methangehalts . . .	83
5.3	Diskussion und Zusammenfassung	91
5.4	Spannungsanalyse mittels Mikro-Ramanspektroskopie	93
5.4.1	Bestimmung biaxialer, anisotroper Spannungszustände mittels Mikro-Ramanspektroskopie	103
6	Spannungszustand (001)-orientierter Diamantschichten	109
7	Untersuchungen zur Propagation von Versetzungen mittels TEM	115
7.1	Unverspannte on-axis Schicht	118
7.2	Verspannte on-axis Einzel- und Doppelschicht	120
7.3	Anisotrop verspannte OA Einzel- und OA Doppelschicht	123
7.4	Diskussion der TEM Ergebnisse	125
8	Oberflächenstrukturen	129
8.1	Proben synthetisiert bei hoher Methankonzentration	129
8.2	Proben synthetisiert bei reduzierter Methankonzentration	133
8.3	Diskussion der Oberflächenstrukturen	137
8.4	Farbzentren und Mikrospannungen auf Risern und Terrassen	146
9	Texturentwicklung	155
9.1	Reduzierung der Mosaikbreite mit der Schichtdicke	155
9.2	Versetzungsdichte und Ramanlinienbreite	157

9.3	Ausbildung von Zwillingen	160
9.3.1	Einfluss der Methankonzentration	161
9.3.2	Einfluss der Depositionstemperatur	164
9.3.3	Einfluss der Größe des OA Winkels	164
9.3.4	Einfluss von Stickstoff in der Gasphase	166
9.4	Diskussion der Texturentwicklung	169
10	Neutronendiffraktionsexperimente	177
11	Zusammenfassung	183
A	Anhang	189
A.1	Materialdaten von Diamant	189
A.2	Qualitätsstufen von Diamant	191
A.3	Elastische Konstanten	192
A.4	Drehmatrix	193
A.5	Thermische Ausdehnungskoeffizienten	194
A.6	Messungen zur Kristallverbiegung	195
	Literaturverzeichnis	196
	Danksagung	217

Einleitung

Neben seinen weithin bekannten Qualitäten als Edelstein für die Schmuckindustrie zeichnet sich Diamant auch durch zahlreiche herausragende Materialeigenschaften aus. Insbesondere weist er eine von keinem anderen Material erreichte mechanische Härte auf, ist über einen weiten Wellenlängenbereich optisch transparent und hat eine fünfmal höhere Wärmeleitfähigkeit als Kupfer. Darüber hinaus besitzen hochreine Diamanteinkristalle elektrische Eigenschaften, die die von etablierten Materialien wie GaAs, Si und SiC deutlich übersteigen [BG92], sodass er in vielen High-Tech Anwendungen ein konkurrenzloses Material ist.

Die Einsatzmöglichkeiten von Diamant und die Entwicklung von Bauelementen sind eng mit der Verfügbarkeit von Kristallen in geeigneter Größe, Menge und Qualität verknüpft. Im Erdinneren entstandene natürliche Diamanten können dabei allerdings den gemeinsamen Bedarf von Schmuckbranche und Industrie nicht decken. Darüber hinaus stammen einige von ihnen aus politischen Krisengebieten und werden teilweise unter massiver Verletzung der Menschenrechte abgebaut [Amn15], wodurch sie einen schweren moralischen Ballast tragen.

Aus diesen Gründen wird seit vielen Jahren an der Herstellung von qualitativ hochwertigem künstlichem Diamant geforscht. Dabei haben sich mit dem Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren (**H**igh **P**ressure **H**igh **T**emperature, HPHT) und der chemischen Gasphasenabscheidung (**C**hemical **V**apor **D**eposition, CVD) zwei parallel verwendete Techniken etabliert. Für erstere wird ein Druck > 50 kbar und eine Temperatur oberhalb von 1400°C benötigt, bei denen Diamant im thermodynamischen Gleichgewicht synthetisiert werden kann. Dies gelang einem Forscherteam bei General Electric erstmals 1955 [Bun55]. Das Verfahren wurde seitdem deutlich weiterentwickelt, sodass heute Diamanten mit Kantenlängen von ca. 20 mm und hoher kristalliner Qualität hergestellt werden können [NDT].

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten CVD Verfahren werden die extremen Prozessbedingungen der HPHT Methode umgangen. Stattdessen werden die Diamantschichten hier in einem kinetisch kontrollierten Nichtgleichgewichtsprozess bei Temperaturen von 500°C - 1300°C in einem Druckbereich von 10 mbar bis einigen 100 mbar als metastabile Phase abgeschieden. Dabei wird für das Verfahren ein Kohlenstoff enthaltendes Gasgemisch verwendet, das beispielsweise durch eine Mikrowelle aktiviert wird. Mit dieser Technik kann polykristalliner Diamant großflächig abgeschieden werden. Verschiedene Anwendungen als Werkstoff für Schneidwerkzeuge, Wärmespreizer oder Fenster für Hochleistungslaser haben sich bereits fest etabliert (siehe Abbildung 1.1). Da durch den Einsatz von Diamant in einkristalliner Form bei vielen Anwendungen die Leistungsfähigkeit der Bauelemente noch deutlich erhöht werden könnte, wurde intensive Forschungsarbeit betrieben, um auch diesen in vergleichbaren Dimensionen herstellen zu können.

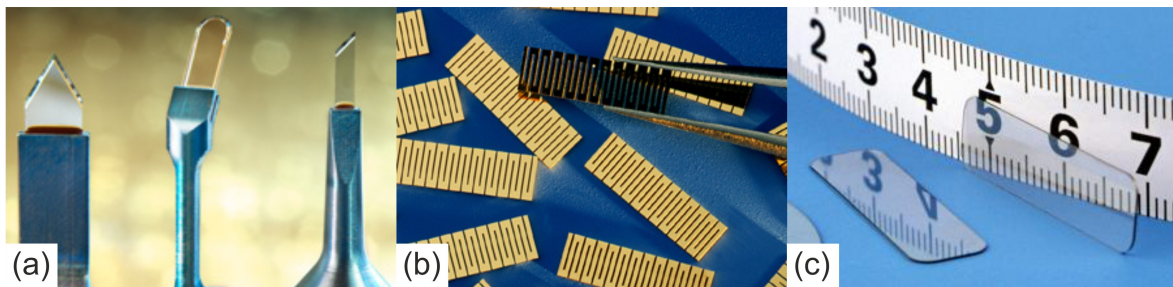


Abbildung 1.1: Über das CVD Verfahren hergestellter polykristalliner Diamant, der als (a) Skalpell [Ele], (b) Wärmespreizer [Dia04] oder (c) Laserfenster für CO_2 Laser [Dia04] verwendet werden kann.

Insbesondere nach der Entdeckung von Iridium als erfolgversprechendes Wachstumssubstrat für Diamant (1996) [Oht96], konnten in der Heteroepitaxie von (001)-orientiertem Diamant große Fortschritte erzielt werden. So gelang es Schreck *et al.* nach vorangegangener gleichspannungsunterstützter Bekeimung (**B**ias **E**nhanced **N**ucleation, BEN) [Yug91] über das CVD Verfahren erstmals einkristalline Diamantschichten auf dem Metall abzuscheiden [Sch01a], deren Qualität auf keinem anderen untersuchten Material erreicht wurde. Die Fläche und Kristallqualität des dabei verwendeten Schichtsystems Ir/YSZ/Si wurden in der Diamantgruppe der Universität Augsburg stetig erhöht [Gse07] [Fis08b], was die Synthese der mit einem Durchmesser von 92 mm weltweit größten künstlich hergestellten einkristallinen Diamantscheibe ermöglichte. Im Zuge dieser Forschungsarbeiten konnte darüber hinaus ein schlüssiges Modell zur Erklärung des Nukleationsvorgangs von Diamant auf Iridium gefunden werden [Sch17].

Für die Synthese von (111)-orientiertem Diamant existieren aufgrund seiner deutlich erhöhten Dotiereffizienz, dem präferentiellen Einbau von (NV)-Zentren mit einer einzigen Orientierungsvariante sowie seinem potentiellen Einsatz als Substrat für wurtzitische

Halbleiter ebenfalls zahlreiche technische Anwendungsfelder. Dennoch gibt es für das Wachstum in dieser Richtung nur wenige Untersuchungen, wobei die meisten von ihnen aus dem Bereich der Homoepitaxie stammen. Nahezu alle Veröffentlichungen berichten allerdings über die große Anfälligkeit des Diamantwachstums auf (111) Flächen für die Ausbildung von Zwillingen [Bad93] und Stapelfehlern [Kas03] sowie eine im Vergleich zu (001) Diamant deutlich geringere Wachstumsrate.

Im Bereich der Heteroepitaxie wurde in der Augsburger Diamantgruppe auf dem Schichtsystem Ir/YSZ/Si(111) die prinzipielle Möglichkeit der Diamantnukleation gezeigt und erste Untersuchungen bezüglich Kristallqualität und Wachstumsspannungen durchgeführt [Fis13].

Die vorliegende Arbeit knüpft an diesen Stand der Forschung an und beschäftigt sich mit dem heteroepitaktischen Diamantwachstum auf (111) Flächen. Die Zielsetzung ist dabei zum einen, die grundlegenden Prozesse des Kristallwachstums, der Kontrolle und der Reduzierung struktureller Defekte sowie die Mechanismen der Entstehung intrinsischer Spannungen analog zu früheren Untersuchungen auf (001) Flächen zu verstehen. Zum anderen soll mit dieser Studie das technologische Potential der Heteroepitaxie auf (111) Flächen ausgelotet und mögliche Grenzen im Vergleich zum (001) Wachstum aufgezeigt werden.

In Kapitel 4 werden zunächst die mittels Röntgenbeugung bestimmten Epitaxiebeziehungen der untersuchten Schichtsysteme beschrieben.

Kapitel 5 befasst sich mit der Darstellung umfangreicher Parameterstudien, die darauf abzielen, Prozessbedingungen zu finden, die ein stabiles Wachstum über viele Stunden und Tage ermöglichen. Stabilität bedeutet in diesem Zusammenhang vernachlässigbare intrinsische Spannungen sowie die Vermeidung von Zwillingen und nichtepitaktischen Kristalliten. Hierfür werden wichtige Prozessparameter wie Depositionstemperatur und Gaszusammensetzung variiert und unterschiedliche Typen von Silizium-Substraten mit verschiedenen off-axis Richtungen und Winkeln eingesetzt. Für mehrere 100 Schichten wird mittels Röntgenbeugung jeweils der Tensor der intrinsischen Spannungen vollständig bestimmt.

Im Zuge dieser Untersuchungen wird erstmalig die Ausbildung anisotroper Spannungen als Folge der Verwendung von off-axis Substraten beobachtet. Dabei können Druck- und Zugspannungen im Bereich von mehreren GPa gleichzeitig in unterschiedlichen Richtungen in ein und derselben Schicht auftreten. Die Untersuchungen ergeben systematische Abhängigkeiten und ermöglichen so das gezielte Auffinden von Bedingungen für spannungsfreies Wachstum. Unter diesen können Schichten mit Dicken von mehreren 100 μm erfolgreich hergestellt werden.

In der zweiten Hälfte von Kapitel 5 werden Ramanmessungen an einigen ausgewählten Schichten, deren makroskopischer Spannungszustand zuvor über Röntgenbeugung bestimmt worden war, präsentiert. Die drei optischen Phononen der Brioullinzone,

die ursprünglich entartet sind, spalten auf und zeigen Frequenzverschiebungen, die von der Art und der Größe der Deformation des Kristallgitters abhängen. Für Spannungszustände sehr einfacher und bekannter Symmetrie kann über die Bestimmung der Linienverschiebung die Größe der Spannungen berechnet werden. Die zugrundeliegende Theorie soll nun erstmalig auf den Fall anisotroper, biaxialer Spannungen in der (111) Ebene erweitert und die Grenzen dieser Methode der Spannungsanalyse studiert werden.

Kapitel 6 beschreibt zu Kapitel 5 analoge Röntgenbeugungsexperimente zur Ausbildung intrinsischer Spannungen beim Wachstum auf (001) off-axis Substraten.

In Kapitel 7 folgen Untersuchungen zur Propagation von Versetzungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). In früheren Studien zur Entstehung intrinsischer Spannungen beim Diamantwachstum war bereits ein Modell vorgeschlagen worden, das den Spannungsaufbau mit der Neigung von Versetzungslinien und damit verbundenen effektiven Kletterprozessen erklärt. Ein direkter Nachweis für diesen Prozess fehlte allerdings bisher. Die eindeutige Korrelation von Spannungen und Neigung von Versetzungen gelingt in den hier beschriebenen Analysen für mehrere Einzelschichten und Schichtpakete mit unterschiedlichen Spannungen auf eindrucksvolle Weise. Auch die Entstehung stark anisotroper Spannungszustände, die durch das off-axis Wachstum bedingt ist, kann erfolgreich in das Modell integriert werden.

Kapitel 8 widmet sich der Topographie, die sich für unterschiedliche Prozessparameter und off-axis Oberflächen ausbildet, und deren Korrelation mit den typischerweise entstehenden Spannungszuständen. Es gelingt dabei eine Erklärung für die überraschende Inversion der Spannungsanisotropie bei entgegengesetzter off-axis Neigung zu finden.

Kapitel 9 konzentriert sich auf die strukturelle Entwicklung der heteroepitaktischen Schichten beim Wachstum auf (111) Flächen. Als wichtigste Größen werden die Mosaikbreite über Röntgenbeugung gemessen und die Ramanlinienbreite, die Versetzungsdichte sowie die Texturbeiträge von Zwillingen bestimmt. Grundsätzlich gilt (111) Wachstum als deutlich schwieriger als (001) Wachstum, was sich aufgrund der kleineren Parameterfenster und der geringeren Wachstumsraten auch bestätigt. Dennoch zeigt sich, dass ähnlich niedrige Versetzungsdichten und Ramanlinienbreiten wie auf (001) Oberflächen realisiert werden können. Überraschenderweise läuft die Defektreduzierung sogar schneller ab, d.h. die entsprechenden Werte werden bereits bei niedrigerer Schichtdicke erreicht.

In Kapitel 10 werden schließlich Neutronenreflektionsmessungen an einigen ausgesuchten Diamantproben beschrieben, um ihr Potential für den Aufbau eines Neutronenmonochromators zu bestimmen.

Grundlagen

2.1 Diamant

2.1.1 Die verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen

Kohlenstoff hat als erstes Element der vierten Hauptgruppe die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$, wobei die Valenzelektronen abhängig vom Bindungszustand sp -, sp^2 - oder sp^3 -hybridisiert vorliegen. Hierdurch können die Kohlenstoffatome untereinander Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen ausbilden und damit Ringe, Ketten oder dreidimensionale Strukturen formen. Dies sorgt für eine riesige Vielfalt an möglichen chemischen Verbindungen, die die Grundlage für die organische Chemie darstellen [HB98].

Kohlenstoff liegt in der Natur in Form der drei Isotope ^{12}C (98,89 %), ^{13}C (1,11 %) und ^{14}C (10^{-10} %) vor [Mor96]. Während ^{14}C radioaktiv ist und in der Radiokarbonmethode zur Altersbestimmung insbesondere organischer Materialien verwendet wird [Lib49], dient ^{12}C zur Definition der atomaren Masseneinheit u.

Die atomaren Strukturen der existierenden Kohlenstoffmodifikationen Graphit, Fullerene, Nanoröhren und Diamant sind in Abbildung 2.1 (a)-(d) dargestellt. Sie unterscheiden sich jeweils in der Hybridisierung und der geometrischen Anordnung der C-Atome, woraus sich stark voneinander abweichende Materialeigenschaften wie mechanische Härte oder thermische und elektrische Leitfähigkeit ergeben. Das in Abbildung 2.2 dargestellte Phasendiagramm gibt in Abhängigkeit von Druck und Temperatur an, welche der Kohlenstoffmodifikationen jeweils thermodynamisch stabil ist.

Graphit

Graphit stellt bei Normalbedingungen die thermodynamisch stabile Form des Kohlenstoffs dar. Er besteht aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die eine bienenwa-

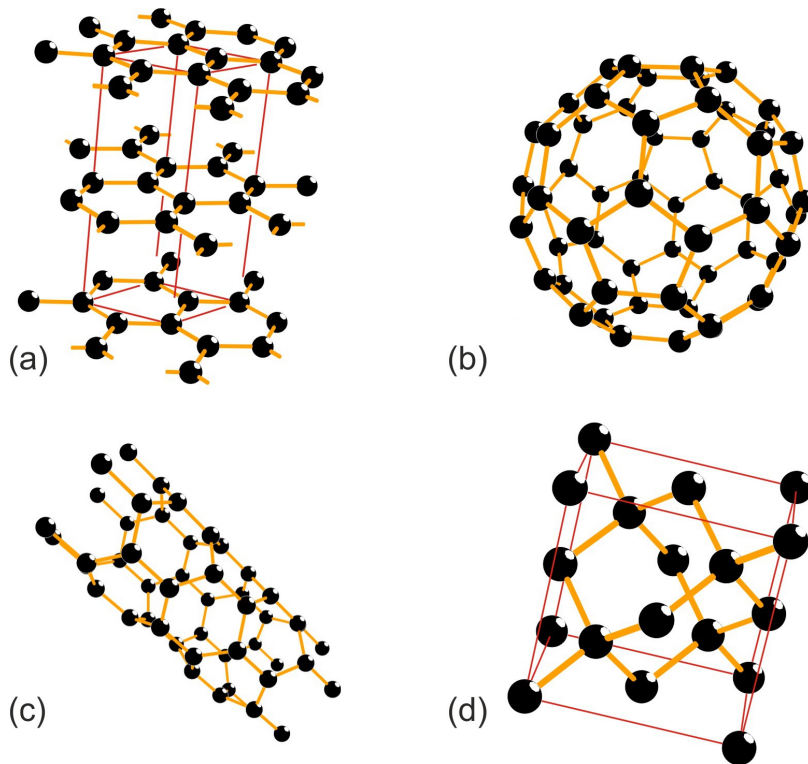


Abbildung 2.1: Atomare Strukturen der Kohlenstoffmodifikationen: (a) Graphit, (b) Fullere, (c) Kohlenstoffnanoröhren, (d) Diamant

benartige Struktur aus Sechsecken bilden. Diese sind in parallel verlaufenden Ebenen (Abb. 2.1 (a)) angeordnet, innerhalb derer die Atome kovalent gebunden sind. Zwischen den einzelnen Schichten wirken dagegen nur van-der-Waals Kräfte. Liegt eine Stapelform ABAB vor, so spricht man von α -Graphit, während β -Graphit in einer ABC Folge angeordnet ist. Bedingt durch diesen Aufbau besitzt Graphit stark anisotrope physikalische Eigenschaften. Parallel zu den Ebenen zeigt es gute thermische und speziell durch das delokalisierte π -Elektronensystem gute elektrische Leitfähigkeit, während es senkrecht zu ihnen stark isolierend ist.

Liegt nur eine Monolage Graphit vor, so spricht man von Graphen [Nov04], das unter anderem aufgrund seiner hohen Zugfestigkeit [Lee08] und Ladungsträgermobilität [Ban15] heute ein Feld intensiver Forschung darstellt.

Fullerene und Nanoröhren

In Fullerenen sind sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome in Fünf- und Sechsecken angeordnet, die zusammen näherungsweise eine Hohlkugel formen (vgl. Abb. 2.1 (b)). Ihr am intensivsten erforschter Vertreter ist das sogenannte Buckminsterfulleren C_{60} , das aus 60 Kohlenstoffatomen besteht, die insgesamt 12 Fünfecke und 20 Sechsecke bilden. Fullerene sind organische Halbleiter und werden in Form von C_{60} und C_{70} in der

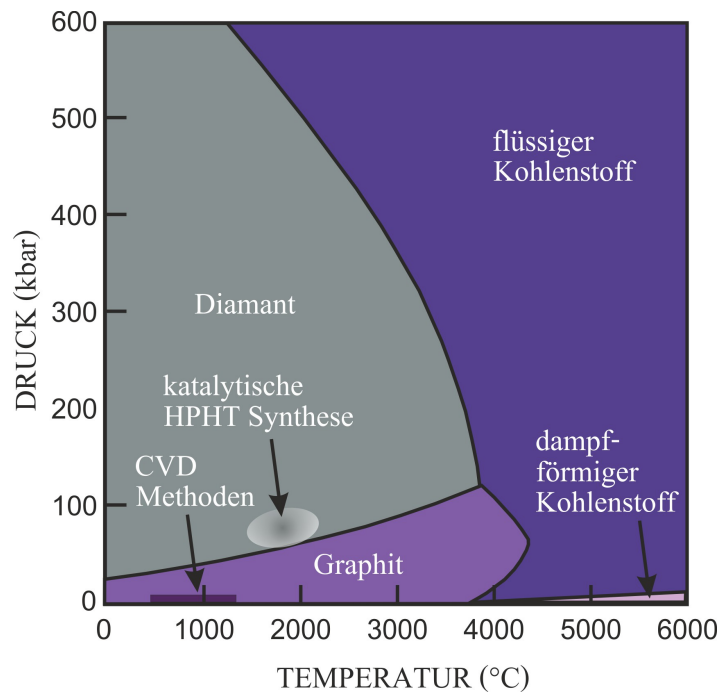


Abbildung 2.2: Phasendiagramm von Kohlenstoff nach [Hol95], mit markierten Bereichen der CVD und HPHT Synthese.

organischen Photovoltaik häufig als Elektronenakzeptoren verwendet [Sar92] [Pfu09].

Bilden die Kohlenstoffatome keine kugelähnlichen Formen sondern Sechsecke, die röhrenartig angeordnet sind, so spricht man von Kohlenstoffnanoröhren. Diese können einwandig oder mehrwandig sein und sehr unterschiedliche Durchmesser und Längen haben. Speziell aufgrund ihrer herausragenden Wärmeleitfähigkeit und hohen Zugfestigkeit [Bau02b] sind sie Gegenstand eingehender Forschung.

Diamant

In der Diamantstruktur haben die Kohlenstoffatome eine sp^3 -Hybridisierung und sind mit einer Gitterkonstante von $3,567 \text{ \AA}$ tetraedrisch im sogenannten Diamantgitter angeordnet. Dieses besteht aus einem kubisch flächenzentrierten (fcc) Gitter mit zweiatomiger Basis, bei dem die beiden C-Atome um $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonale in $[111]$ Richtung gegeneinander verschoben sind. Jedes C-Atom geht mit jeweils vier anderen C-Atomen kovalente Bindungen ein, die bei einem Bindungsabstand von $1,54 \text{ \AA}$ einen Winkel von $109,47^\circ$ bilden [Mor96]. Diese starken und gerichteten Bindungen sind der Grund für die vielen extremen Materialeigenschaften von Diamant, die im nächsten Kapitel beschrieben werden. 1957 wurde zusätzlich noch eine seltene andere Form des Diamants, das sogenannte Lonsdaleit beschrieben, bei dem die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome in einem hexagonalen Gitter mit Stapelfolge ABAB kristallisieren sollen [Fro67]. Die tatsächliche Existenz dieses Materials wird inzwischen allerdings angezweifelt. Zum

einen wurde bis jetzt noch keine phasenreine Herstellung von Lonsdaleit erreicht, und zum anderen können die Messergebnisse, die zu seiner Identifikation gedient haben, auch durch starke Verzwillingung auf $\{111\}$, $\{113\}$ und $\{110\}$ Facetten sowie durch Stapelfehler erklärt werden [Ném14].

Wie im Phasendiagramm in Abbildung 2.2 zu sehen, ist Diamant bei Normalbedingungen nicht die stabile Form des Kohlenstoffs. Die Umwandlung zu Graphit würde ihn bei einer freien Enthalpie von 2,9 kJ/mol bzw. 0,03 eV pro Atom [Ang91] in einen energetisch günstigeren Zustand überführen. Allerdings ist die Aktivierungsenergie pro Atom für diesen Vorgang mit 7,4 eV für $\{110\}$ Flächen und 11 eV für $\{111\}$ Flächen so hoch, dass die Umwandlung bei Normalbedingungen nur extrem langsam stattfindet [Fie79] und messbare Reaktionsgeschwindigkeiten erst bei Temperaturen über 1800 K erreicht werden [Wil93b].

2.1.2 Eigenschaften von Diamant

Diamant zeigt eine einzigartige Kombination von extremen Materialeigenschaften, von denen einige in Tabelle A.1 des Anhangs aufgelistet sind. Durch die starke tetraedrische Bindung ist es eines der härtesten bekannten Materialien, das mit 1,05 TPa ein sehr hohes Elastizitätsmodul aufweist [Kob96] und eine sehr hohe Bruchfestigkeit besitzt. Zusammen mit seinem niedrigen Reibungskoeffizienten machen diese Eigenschaften Diamant zu einem idealen Beschichtungs- oder Vollmaterial, um die Verschleißfestigkeit von Werkzeugen zur Bearbeitung von Werkstoffen zu erhöhen [Wei96]. Speziell in Bereichen mit höchster mechanischer Belastung wie Ölbohrungen oder an Sägeblättern hat sich die Verwendung von Diamantkristallen, die mittels Hochdrucksynthese hergestellt wurden, zur Reduzierung des Materialverschleißes durchgesetzt.

Die Verknüpfung aus seiner chemischen Inertheit, der Abriebfestigkeit und der Biokompatibilität eröffnen für Diamant außerdem Einsatzgebiete in der Medizin. So kann er als Bestandteil von chirurgischen Instrumenten oder als Beschichtung von Implantaten im menschlichen Körper verwendet werden [Fri04].

Diamant besitzt mit $20 \frac{\text{W}}{\text{cm}\cdot\text{K}}$ [Gra94] [Yod94] bei Raumtemperatur eine fünffach höhere Wärmeleitfähigkeit als Kupfer [Mes06]. Diese wird nur von der Kohlenstoffnanoröhren [Bau02b] und des Graphens [Gho08] übertroffen, allerdings jeweils nur in einer bzw. zwei Dimensionen. Damit eignet sich Diamant vorzüglich als Wärmespreizer in Leistungsbauelementen, wo er als passives Bauteil zur schnellen lateralen Verteilung entstehender Verlustwärme dient [Fab99] [Kim06]. In Kombination mit seiner hohen Durchbruchfeldstärke von $10^7 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ und den exzellenten Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern von bis zu $4500 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bzw. $3800 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ [Isb02] hat Diamant daneben auch Potential als aktives Elektronikmaterial für Hochleistungsanwendungen. Hierfür sind allerdings Einkristalle von hoher Qualität notwendig, da die Ladungsträgerbeweglich-

keiten durch Korngrenzen und Kristallbaufehler stark verringert werden und im Falle von polykristallinem Diamant auf 30-40 $\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ sinken. Diamanten der benötigten Qualität konnten bisher nur homoepitaktisch auf HPHT-Substraten hergestellt werden, die jedoch in Größe und Verfügbarkeit beschränkt sind. Somit sind elektronische Bauteile auf Diamantbasis noch nicht industriell nutzbar, werden aber aufgrund ihres Potentials sowohl in der Homoepitaxie [Mat17] [Tra16] als auch in der Heteroepitaxie [Kaw15] intensiv erforscht.

Neben seinen herausragenden mechanischen und thermischen Eigenschaften besitzt Diamant eine breitbandige Transparenz vom Ultraviolett- bis in den fernen Infrarotbereich. Damit stellt er ein ideales Fenstermaterial für Hochleistungslaser oder Mikrowellengyrotrons im Megawattbereich dar [Gor01], so dass insbesondere am Fusionsreaktor ITER in Südfrankreich der Einsatz von Diamantfenstern für die Einkopplung der Mikrowellen geplant ist [Sak99] [Thu02].

2.1.3 Diamant als Material für Neutronenmonochromatoren

Mit Hilfe von Neutronen können in der Festkörperphysik ähnlich wie mit Röntgenstrahlung Streu-, Radiographie- und Diffraktionsexperimente durchgeführt werden. Da zahlreiche Materialien komplementäre kohärente Streulängen für Neutronen und für Röntgenstrahlung zeigen (siehe Abb. 2.3), stellen die beiden Messmethoden oft eine gute Ergänzung zueinander dar.

Um mittels Neutronenbeugung quantitative Informationen über die Struktur von Materie zu gewinnen, ist zunächst eine Monochromatisierung der Neutronen notwendig. Wie aus den theoretischen Betrachtungen der Reflektivität von Diamant für Neutronen der Wellenlänge 1 Å [Fre09] hervorgeht, zeigt das Material aufgrund seiner nuklearen, atomaren und strukturellen Eigenschaften hervorragende Voraussetzungen, um als Monochromatormaterial für thermische und heiße Neutronen Verwendung zu finden.

Die für die Experimente notwendigen freien Neutronen können in Forschungseinrichtungen prinzipiell durch Spallation oder durch Kernspaltung erzeugt werden. Bei Spallationsneutronenquellen wird ein aus Metallen wie Blei [PSI] oder Wolfram [ISI] bestehendes Target mit hochenergetischen Protonen beschossen. Werden die schweren Atomkerne des Targets von diesen Protonen getroffen, so werden sie angeregt und senden zwischen 20 und 30 Neutronen aus. Der entstehende Neutronenstrahl kann gepulst, wie beispielsweise am ISIS Reaktor in Oxford, oder kontinuierlich wie am SINQ des Paul-Scherrer-Instituts in Villigen sein. Der gepulste Betrieb, der durch einen ebenfalls gepulsten Protonenstrahl erreicht wird, bildet eine ideale Basis für den nachfolgenden Einsatz von Flugzeitspektrometern.

Bei einer Reaktorneutronenquelle findet dagegen eine kontinuierliche Kernspaltung statt, bei der wie am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble hochangereichertes Uran

	H	B	C	O	Al	Si	P	Ti	Fe
Röntgenstrahlung									
b_{coherent} (a.u.)	1	5	6	8	13	14	15	22	26
Neutronen									
b_{coherent} (fm)	-3,74	5,3	6,65	5,8	3,45	4,15	5,13	-3,44	9,45

Abbildung 2.3: Kohärente Streulänge einiger ausgewählter Elemente für Röntgenstrahlung und Neutronen. Der Durchmesser der dargestellten Kugeln ist proportional zu $|b_{\text{coherent}}|$ [Sea92].

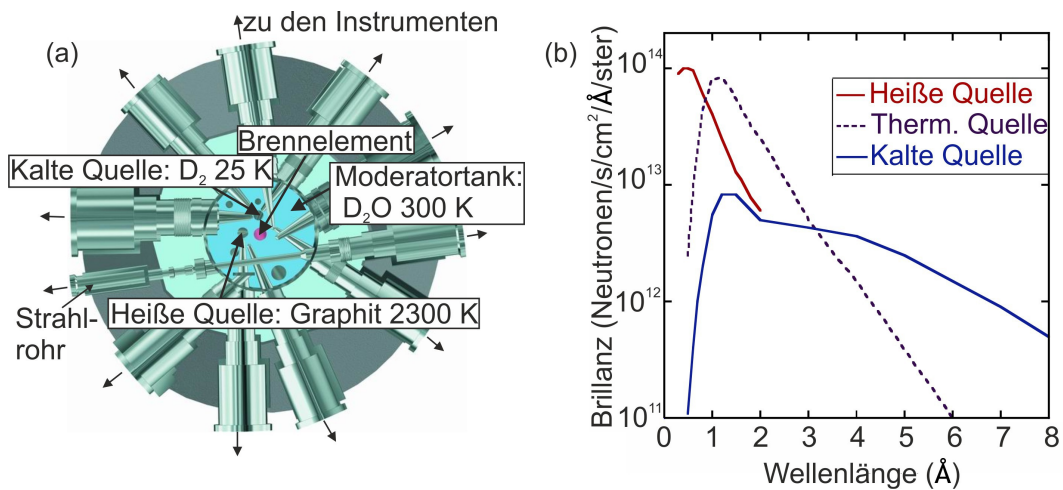


Abbildung 2.4: (a) Schnitt durch das Reaktorbecken auf Höhe der Strahlrohre (nach [FRMa]); (b) Wellenlängenverteilung der Neutronen aus den unterschiedlichen Quellen [ILLb].

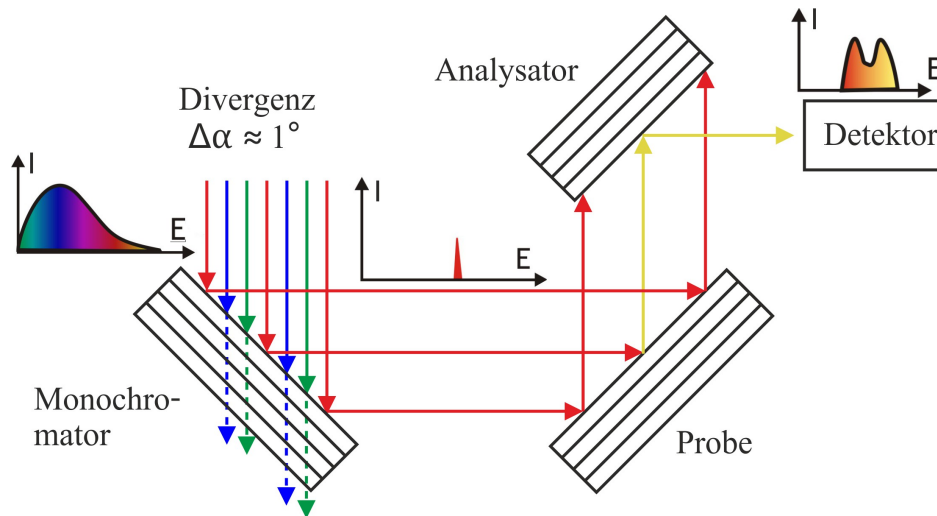


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Drei-Achs-Spektrometers, das bei Neutronenstreuexperimenten verwendet wird. Die dargestellten Spektren zeigen qualitativ den Einfluss der Bauteile auf den Neutronenstrahl.

verwendet wird [Ins]. Um zur Verwendung für Experimente geeignet zu sein, müssen die schnellen Neutronen bei beiden Erzeugungsverfahren moderiert werden [FRMb]. Ihre aus der Moderation resultierende Energie- und Wellenlängenverteilung hängt davon ab, ob es sich um eine heiße Quelle (Graphit), eine thermische Quelle (D_2O) oder eine kalte Quelle (flüssiges D_2) handelt (siehe Abb. 2.4). Gewöhnlich liegen die Spektren der moderierten Neutronen jedoch im Bereich von ca. $0,1 \text{ \AA} - 10 \text{ \AA}$ [ILLb].

Der grundlegende Messaufbau bei Experimenten zur Neutronenstreuung ist das sogenannte Drei-Achs-Spektrometer, das in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Bedingt durch den Neutronenleiter und die Geometrie des Strahlrohrs hat der einfallende Neutronenstrahl typischerweise eine Divergenz $\Delta\alpha \approx 1^\circ$ und trifft zunächst auf einen Monochromator. An diesem wird entsprechend der Bragg-Gleichung ein bestimmter Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ auf die Probe reflektiert. Die dort gestreuten Neutronen treffen dann auf den Analysator, mit dessen Hilfe ihre Energieverteilung untersucht werden kann.

Die Neutronenquelle des ILL, die den intensivsten Neutronenfluss weltweit liefert, hat eine maximale Brillanz von unter $10^{14} \text{ Neutronen/s/cm}^2/\text{\AA/ster}$ [ILLa] und liegt damit etwa sieben Größenordnungen unter der eines Synchrotrons [ESR]. Da sich die Integrationszeiten einer Messung dadurch über mehrere Tage erstrecken können, ist für eine effiziente Nutzung der Strahlzeiten eine hohe Neutronenreflektivität im gewünschten Wellenlängenbereich eine zentrale Anforderung an einen Monochromatorkristall.

Um außerdem eine hohe Präzision bei der Messung zu gewährleisten, muss er zusätzlich eine schmale Bandbreite aufweisen, was durch eine kleine Mosaikbreite des Kristalls erreicht werden kann. Da diese allerdings den Absolutwert an reflektierten

Neutronen verringert, muss ein an die geometrischen Eigenschaften des Neutronenstrahls abgestimmter Kompromiss zwischen den beiden Anforderungen gefunden werden, der maximale Intensität bei guter Auflösung liefert.

Zu diesem Zweck wird zunächst die relative Wellenlängenauflösung $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$, die ein Monochromator mit einer Mosaikbreite von $\Delta\gamma$ (Tilt) bei einem typischen polychromatischen Neutronenstrahl mit Divergenz $\Delta\alpha \approx 1^\circ$ erreichen kann, betrachtet. Diese kann über den nach [Fur09] aus der Bragg-Gleichung hergeleiteten Ausdruck

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = ((\Delta\alpha)^2 + (\Delta\gamma)^2)^{\frac{1}{2}} \cot \theta_{hkl} \quad (2.1)$$

berechnet werden, in der θ_{hkl} der Einfallswinkel ist. In Tabelle 2.1 werden die daraus resultierenden relativen Wellenlängenauflösungen und die mit ihnen verbundenen Intensitäten für einen Monochromator bestehend aus einem Einkristall ($\Delta\gamma < 0,01^\circ$) und alternativ aus einem Mosaikkristall ($\Delta\gamma \approx 1^\circ$) verglichen.

	$\Delta\gamma(^{\circ})$	$\Delta\lambda/\lambda$	Intensität
Einkristall	$\Delta\gamma < 0,01^\circ$	0,03	gering
Mosaikkristall	$\Delta\gamma \approx \Delta\alpha \approx 1^\circ$	0,04	hoch

Tabelle 2.1: Vergleich der relativen Wellenlängenauflösung $\Delta\lambda/\lambda$ und der relativen Intensität, die ein Monochromator bestehend aus einem Einkristall bzw. einem Mosaikkristall bei $\theta_{hkl} = 30^\circ$ und $\Delta\alpha = 1^\circ$ (Gl. 2.1) in einem Neutronenstrahl erreichen kann.

Die Auflösung ist laut Gleichung (2.1) durch die Winkeldivergenz des Primärstrahls bereits stark limitiert, weswegen der Mosaikkristall hier nur geringfügig schlechtere Werte als der Einkristall liefert. Da die resultierenden Intensitäten beim Mosaikkristall im Vergleich dafür aber deutlich höher sind, ist er als Monochromatormaterial weitaus besser geeignet. Der Optimalfall ist ein sogenannter ideal imperfekter Kristall [War90] mit einer Mosaikbreite im Bereich der Divergenz des Primärstrahls. Bei einem solchen Kristall sind die Mosaikblöcke klein genug, um primäre Extinktion zu verhindern, so dass nur sekundäre Extinktion auftritt (siehe Kapitel 3.1). Zusätzlich sind die Blöcke so zueinander orientiert, dass die Streuung von jedem Block als inkohärent gegenüber der Streuung von anderen Blöcken angenommen werden kann [War90].

Bei der Wahl des Monochromatormaterials ist zunächst der sogenannte atomare Gütefaktor FM_a zu berücksichtigen. Dieser setzt sich, wie in Tabelle 2.2 zu sehen, aus verschiedenen charakteristischen atomaren und nuklearen Größen wie der kohärenten Streulänge und dem Wirkungsquerschnitt zusammen. Die in der Tabelle für verschiedene Materialien aufgelisteten Daten zeigen, dass Beryllium, Kohlenstoff und Blei die besten atomaren Gütefaktoren liefern.

	b_c (10^{-12} cm)	σ_{bat} (barn)	A	σ_{fat} (barn)	σ_{abs} (barn)	σ_{inc} (barn)	FM_a (a.u.)
Al	0,3449(5)	1,495(4)	26,98	1,393	0,231(3)	0,0082(7)	5,0
Be	0,779(1)	7,63(2)	9,013	6,184	0,0076(8)	0,0018(9)	8,7
C	0,66484(13)	5,550(2)	12,01	4,730	0,00350(7)	0,001(4)	9,4
Cu	0,7718(4)	7,485(8)	63,54	7,256	3,78(2)	0,55(3)	4,7
Ge	0,81929(7)	8,42(4)	72,60	8,197	2,3(2)	0,18(7)	5,5
Pb	0,94003(14)	11,115(7)	207,21	11,01	0,171(2)	0,0030(7)	9,5
Si	0,41491(1)	2,1633(1)	28,09	2,017	0,171(3)	0,004(8)	5,8

Tabelle 2.2: Für die Eignung als Neutronenmonochromatormaterial relevante atomare und nukleare Daten einiger Elemente: b_c = Kohärente Streulänge; σ_{bat} = Wirkungsquerschnitt für kohärente Streuung der Atome im Festkörper = $4\pi b_c^2$; σ_{abs} = Absorptionsquerschnitt für $\lambda = 1,798$ Å; σ_{inc} = inkohärenter Wirkungsquerschnitt; A = atomare Massenzahl; σ_{fat} = Wirkungsquerschnitt für kohärente Streuung freier Atome = $\sigma_{\text{bat}} [A/(A + 1)^2]$; 1 barn = 10^{-24} cm²; FM_a = Gütezahl zum Vergleich verschiedener Atome = $\ln(A\sigma_{\text{fat}} / (\sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{inc}}))$; Daten aus [Fre09].

Beim Übergang zum Festkörper müssen darüber hinaus noch strukturelle Eigenschaften wie Gitterzelle, Bindungsstärke und Atomdichte berücksichtigt werden, aus denen sich der strukturelle Gütefaktor FM_s ergibt. Wie aus Tabelle 2.3 zu entnehmen ist, liefern hier Beryllium, Graphit und Silizium zwar gute Werte, liegen in der logarithmischen Skala aber noch deutlich hinter Diamant.

Gegenwärtig bestehen verwendete Neutronenmonochromatoren meist aus hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG), Kupfer, Beryllium oder Germanium. Der Einsatz von Beryllium, das zusammen mit Diamant den besten strukturellen Gütefaktor FM_s liefert, ist allerdings nur bedingt möglich, da es mit BeO ein giftiges Oxid bildet und außerdem die Herstellung von qualitativ hochwertigen Kristallen mit hohen Kosten und großem Aufwand verbunden ist [Fre09]. Um Silizium, Germanium und Kupfer als Monochromatormaterial einsetzen zu können, müssen von dem jeweiligen Material zunächst Einkristalle gewachsen werden, die anschließend über plastische Verformungen oder elastische Verbiegung [Fre75] [Axe94] die gewünschte Mosaikbreite erhalten.

HOPG ist dagegen ein schichtförmig aufgebautes Material, das aus kleinen kristallinen Plättchen besteht, die eine nahezu gleichmäßige Mosaikbreite von $> 0,4^\circ$ aufweisen. Der große Netzebenenabstand von 3,35 Å in der c-Richtung ermöglicht seinen Einsatz zur Monochromatisierung von kalten und thermischen Neutronen. Für thermische bis heiße Neutronen reicht sein struktureller Gütefaktor FM_s allerdings nicht an den von Diamant heran, der als ideales Monochromatormaterial potentiell eine höhere Reflektivität erreichen kann als alle anderen gegenwärtig verwendeten Materialien [Fre09].

Ein wichtiges Kriterium für die Qualität eines Neutronenmonochromators ist der

Material / Struktur	a, c (Å)	V_c (Å ³)	$n_c^2/10^{20}$ (cm ⁻⁴)	Θ_D (K)	B (Å ²)	$\mu_{abs,inc}$ (cm ⁻¹)	$\mu_{sph,mph}$ (cm ⁻¹)	FM _s (a.u.)	
Al	fcc	a : 4,4049	66,41	4,317	402	0,861	0,01443	0,0186	4,3
Be	hcp	a : 2,2856 c : 3,5832	16,21	92,40	1188	0,413	0,00118	0,0965	6,3
Diamant	Dia	a : 3,5568	45,38	137,4	1860	0,149	0,000865	0,0195	7,7
Graphit	hcp	a : 2,461 c : 6,708	35,18	57,14	800	0,460	0,000558	0,175	6,1
Cu	fcc	a : 3,6147	47,23	42,78	307	0,571	0,3880	0,122	3,2
Ge	Dia	a : 5,6575	181,08	13,10	290	0,571	0,1108	0,0572	3,6
Pb	fcc	a : 4,9802	123,65	9,25	87	2,25	0,00564	0,367	3,3
Si	Dia	a : 5,4309	160,18	4,294	543	0,451	0,00879	0,01215	5,0

Tabelle 2.3: Strukturdaten von Festkörpern, die als Neutronenmonochromatormaterial infrage kommen: a, c = Gitterkonstanten; V_c = Volumen der Einheitszelle; $n_c = b_c N_c / V_c$ = kohärente Streulängendichte mit N_c = Atomzahl pro Einheitszelle; Θ_D = Debye Temperatur; $\mu_{abs,inc} = (\sigma_{abs} + \sigma_{inc}) N_c / V_c$ = linearer Abschwächungskoeffizient durch Einfang und inkohärente Streuung ($\lambda = 1,798$ Å); $\mu_{sph,mph} = (\sigma_{sph} + \sigma_{mph}) N_c / V_c$ = linearer Abschwächungskoeffizient durch inelastische Streuung, wobei σ_{sph} und σ_{mph} Wirkungsquerschnitte für einfache und mehrfache Phononenstreuung darstellen (für $\lambda = 1,798$ Å); FM_s = Gütezahl zum Vergleich des Potentials verschiedener Festkörper = $\log[n_c^2 / (B \mu_{abs,inc} \cdot \mu_{sph,mph})]$; Daten aus [Fre09].

Absolutwert der Neutronenreflektivität, der als Verhältnis zwischen reflektierten und eingestrahnten Neutronen definiert ist. Für Neutronen der Wellenlänge λ berechnet sich die Diffraktionskurve nach [Fre09] über

$$r(\Delta) = \frac{a}{[p + q \coth bq]} \quad (2.2)$$

mit $a = w(\Delta)Q/\mu$; $p = 1 + a$; $q = (1 + 2a)^{1/2}$; $Q = (F_{hkl}e^{-W}/V_c)^2\lambda^3/\sin 2\theta_B$; $b = \mu t/\sin \theta_B$, wobei t die Dicke des Kristalls und μ der lineare Abschwächungskoeffizient ist. Δ steht für die Differenz des Winkels zum Braggwinkel und $w(\Delta)$ für die Mosaikblock-Verteilungsfunktion, für deren Form eine Gaußkurve mit der Halbwertsbreite γ angenommen wurde. F_{hkl} ist der Strukturfaktor und e^{-W} der Debye-Waller Faktor mit $W = B/(2d_{hkl})^2$. B ist gegeben durch $B = B_0 + B_T = 3h^2/2k_B\theta_D Am_u + 4B_0\Phi(z)/z$ mit $z = \Theta_D/T$ und $\Phi(z) = z^{-1} \int \zeta d\zeta/(\exp \zeta - 1)$. Θ_D ist die Debye-Temperatur, h das Plancksche Wirkungsquantum, k_B die Boltzmann Konstante, A die atomare Massenzahl und m_u die atomare Masseneinheit.

Ein Messaufbau, mit dem die Neutronenreflektivität eines Mosaikkristalls gemessen werden kann, ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Eine zentrale Anforderung an einen solchen Aufbau ist hierbei, dass der Querschnitt des Neutronenstrahls mit Hilfe von Blenden so weit verkleinert werden kann, dass dieser nur den Kristall ausleuchtet. Darüber hinaus muss der Detektor so rotierbar sein, dass zu Kalibrierungszwecken die Intensität des Primärstrahls bei der verwendeten Blendengröße gemessen werden kann.

Eine hohe Peakreflektivität $r_p = r(\Delta = 0^\circ)$ wird bei kleiner Abschwächung μ , großem Strukturfaktor F_{hkl} und großer Dicke t des Kristalls erreicht, wobei sich im theoretischen Fall eines Kristalls mit unendlicher Dicke ein Maximalwert von $r_{pm} = a_0/(p_0 + q_0)$ ergibt. Dabei steht die 0 im Index für eine verschwindende Winkelabweichung Δ vom Braggwinkel. Anhand dieser Daten ist es nun möglich, beispielhaft für eine Mosaikverteilung von $\gamma = 0,3^\circ$ und eine Wellenlänge $\lambda = 1,705 \text{ \AA}$ die theoretische Reflektivität für (111)-orientierten Diamant zu berechnen (siehe Abbildung 2.7 (a)) und diese außerdem mit der anderer Materialien zu vergleichen (siehe Tabelle 2.4). Abbildung 2.7 (b) zeigt den Wellenlängenbereich, in dem durch den Einsatz von Diamantmonochromatoren höhere Intensitäten des Neutronenstrahls erreicht werden können.

Eine wichtige technische Anforderung, die an ein Material für den Bau eines Monochromators gestellt werden muss, ist die Verfügbarkeit von großen Einkristallen mit Schichtdicken von etwa 1 mm, die laterale Größen im Bereich von $1,5 \cdot 1,5 \text{ cm}^2 - 2 \cdot 2 \text{ cm}^2$ sowie eine homogene Mosaikbreite aufweisen. In einer Kollaboration mit dem Institut Laue-Langevin in Grenoble und dem FRM II in München wurde die Machbarkeit solcher Kristalle bereits für (001)-orientierten Diamant gezeigt.

Eines der Ziele dieser Arbeit war die Untersuchung, ob die Herstellung solcher Kristalle auch für (111)-orientierten Diamant möglich ist. Ein daraus hergestellter Neutronenmonochromator könnte in einem Wellenlängenbereich von etwa 2 \AA für

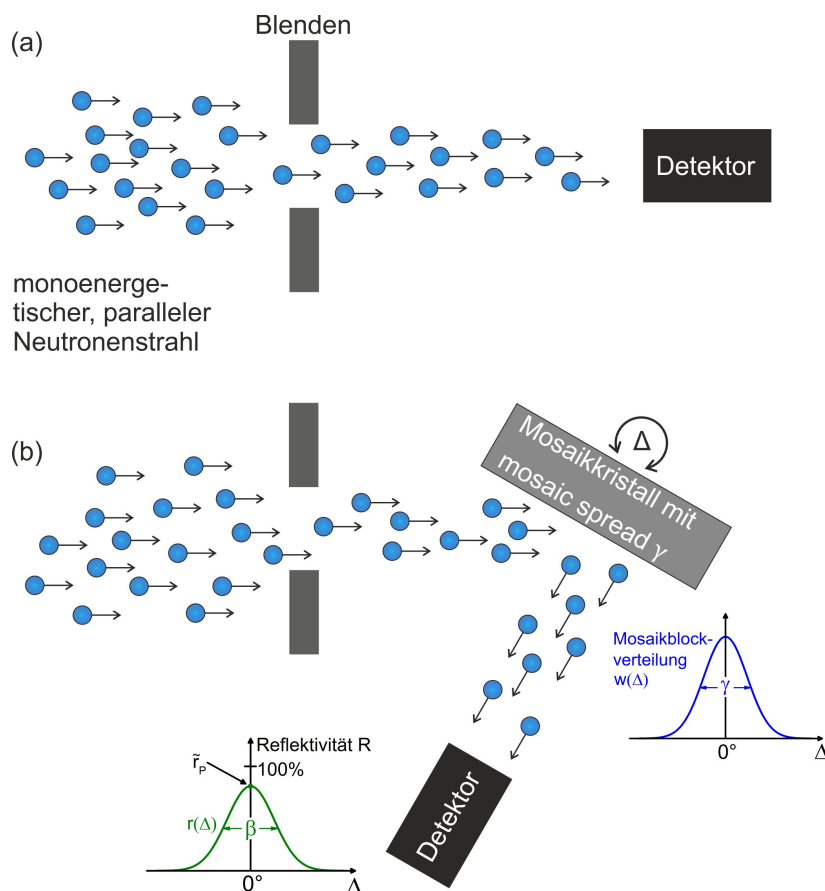


Abbildung 2.6: Messaufbau zur Bestimmung der (a) Absolutintensität des einfallenden Neutronenstrahls, (b) Neutronenreflektivität eines Mosaikkristalls.

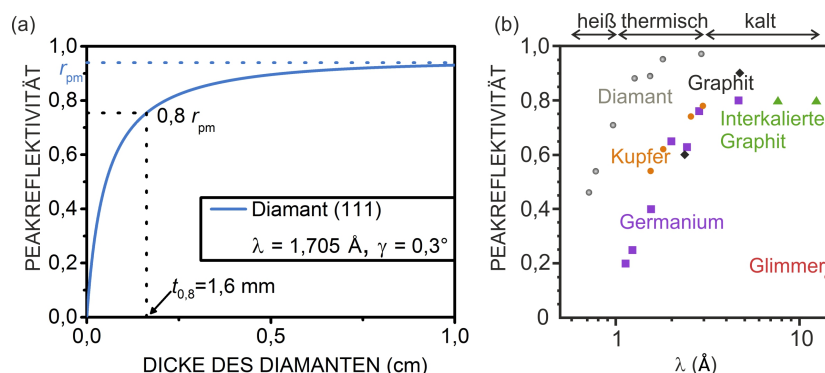


Abbildung 2.7: (a) Nach Gleichung (2.2) bestimmte Neutronenpeakreflektivität für den (111)-Diamantreflex in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Bei der Probendicke $t_{0,8}$ sind 80 % der theoretischen Maximalreflektivität erreicht. (b) Wellenlängenabhängige Neutronenpeakreflektivitäten einiger Materialien, die gegenwärtig für die Herstellung von Neutronenmonochromatoren verwendet werden. Die Mosaikbreite von Germanium und Kupfer liegt für die dargestellten Messpunkte bei ca. $0,3^\circ$. Die für Diamant angegebenen Datenpunkte basieren auf theoretischen Berechnungen, die für optimale Dicke und eine Mosaikbreite von $0,3^\circ$ durchgeführt wurden, und belegen das hohe Potential des Materials als Monochromator für heiße und thermische Neutronen [ILLb].

Material (hkl)	d_{hkl} (Å)	r_{pm}	$t_{0,8}$ (cm)	Gain Faktor
Cu(111)	2,087	0,644	0,113	1,46
Dia(111)	2,0593	0,942	0,162	-
Ge(220)	2,001	0,593	0,271	1,59

Tabelle 2.4: Vergleich von Netzebenenabständen d_{hkl} und Diffractionseigenschaften von Diamant mit bestehenden Monochromatorkristallen für eine Wellenlänge $\lambda = 1,705$ Å und eine Mosaikverteilung der Kristalle von $\gamma = 0,3^\circ$. r_{pm} stellt dabei die maximale Peakreflektivität dar und $t_{0,8}$ die Dicke des Kristalls, bei der 80 % der theoretischen Maximalreflektivität erreicht sind.

thermische Neutronen eingesetzt werden. (111)-orientierter Diamant besitzt bei dieser Anwendung den zusätzlichen Vorteil, dass höhere Beugungsordnungen nicht berücksichtigt werden müssen, da der (222)-Reflex von Diamant verboten ist.

2.2 Synthese von Diamant

Für die künstliche Herstellung von Diamant werden in der Technik hauptsächlich das HPHT (**H**igh **P**ressure **H**igh **T**emperature) und das CVD (**C**hemical **V**apor **D**eposition) Verfahren verwendet. Obwohl die Grundprinzipien beider Prozesse in den 1950er Jahren entwickelt wurden, war die HPHT Synthese lange Zeit die einzige nutzbare Methode zur Herstellung von Industriediamanten. Erst im Laufe der 1980er Jahre, als speziell in Japan die Wachstumsrate in CVD Prozessen auf einige $\mu\text{m}/\text{h}$ erhöht werden konnte, fingen auch diese an, größere Bedeutung zu erlangen. Heutzutage stellen beide Verfahren sowohl im wissenschaftlichen [Sum15] [Wid16] [Sch17] als auch im industriellen [DJ15] [Mar09] Bereich noch immer Gebiete intensiver Forschung bezüglich Kristallgröße, Wachstumsrate und kristalliner Qualität dar.

HPHT Verfahren

Beim HPHT Verfahren werden künstliche Diamanten aus anderen Formen von Kohlenstoff wie beispielsweise Graphit hergestellt. Dazu müssen Bedingungen geschaffen werden, bei denen einerseits Diamant die thermodynamisch stabile Form des Kohlenstoffs ist (siehe Abbildung 2.2) und andererseits zusätzlich noch die Energiebarriere für die direkte Umwandlung von Graphit zu Diamant überwunden werden kann.

Dies wird bei Temperaturen und Drücken von 1300°C - 1600°C bzw. 50 kbar - 60 kbar erreicht. Unter diesen Bedingungen befindet sich ein Diamantimpfkristall in einer Metallschmelze aus Eisen, Cobalt und / oder Nickel, in der Kohlenstoff beispielsweise

in Form von Graphit gelöst ist. Liegt der Impfkristall nun in einem kälteren Bereich der Schmelze, so wird gelöster Kohlenstoff aus heißeren Bereichen zu ihm transportiert. Durch die mit sinkender Temperatur kleiner werdende Löslichkeit von Kohlenstoff wird die Schmelze im Bereich des Impfkristalls übersättigt, wodurch sich der Kohlenstoff in Form von Diamant an ihm anlagert [DJ15].

Auf diese Weise können einkristalline Diamanten hergestellt werden, die jedoch oft in ihrer Reinheit limitiert sind. Typische Verunreinigungen sind dabei Metalle oder Stickstoff, der beispielsweise in den sogenannten Ib-HPHT-Kristallen in Konzentrationen von ca. 100 ppm vorkommt und deren gelbliche Färbung verursacht. Allerdings können wie bei der Firma New Diamond Technology durch modernste Verfahren gegenwärtig auch bereits farblose Diamanten mit einem Gewicht von über 32 Karat hergestellt werden. Aus diesen werden Homoepitaxiesubstrate mit maximal 15 mm Kantenlänge und 0,5 mm Dicke gewonnen, deren Qualität der von Typ IIa Diamanten (siehe Tabelle A.2 im Anhang) entspricht und die kommerziell angeboten werden [New]. Da dies jedoch gegenwärtig die maximal erreichte laterale Größe für HPHT Substrate ist, benötigt man für die Realisierung von Wafern andere Herstellungsverfahren.

Mikrowellenplasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) handelt es sich um einen Nichtgleichgewichtsprozess, der bei Temperaturen von 500°C - 1300°C und Drücken von 10 mbar bis einigen 100 mbar abläuft. Die extremen Bedingungen, die für die Herstellung von HPHT-Kristallen notwendig sind, werden hierbei durch kinetisch kontrollierte chemische Prozesse mit moderaten Konditionen ersetzt. Diese ermöglichen es, dass Diamant in diesem Bereich der Metastabilität wachsen kann (siehe Abbildung 2.2). Hierzu wird ein Gasgemisch, das aus Wasserstoff und einem kohlenstoffhaltigen Gas (meist Methan) besteht, in eine Reaktionskammer gebracht und dort durch Zufuhr von Energie zersetzt. Die daraus resultierenden kohlenstoffhaltigen reaktiven Spezies (C_xH_y) scheiden sich auf dem heißen Substrat ab und führen bei richtig gewählten Bedingungen zu Diamantwachstum [Wil93b].

Für die Aktivierung der Gasmischung gibt es verschiedene Techniken. Zu den Gängigsten zählen beispielsweise das Hot-Filament Verfahren, bei dem die Gase an einem über 2000°C heißen Wolframdraht zersetzt werden [Han00], oder die Flammen-CVD bei dem die Probe in die Flamme eines Acetylen-Sauerstoff Gemisches gebracht wird [Ang91].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Aktivierung des Gasgemisches durch Einkoppelung von Mikrowellen erreicht. Die Mikrowellenplasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung (MWPCVD) stellt eines der am häufigsten verwendeten Verfahren zur Diamantabscheidung dar. Dabei wird ein Prozessgas bestehend aus 2-10 % Methan

in Wasserstoff in eine Reaktionskammer geleitet und bei Drücken von 20-250 mbar durch die eingekoppelten Mikrowellen ein Plasma gezündet. Die elektromagnetischen Wechselfelder beschleunigen freie Elektronen, die wiederum die Gasmoleküle durch Stöße zu Schwingungen, Rotationen und elektronischen Übergängen anregen oder ionisieren, was zur Bildung reaktiver Kohlenwasserstoff- und Wasserstoffradikale führt. Letztere sind für das von Derjaguin und Fedoseev vorgeschlagene kinetisch kontrollierte Diamantwachstum beim CVD Prozess von zentraler Bedeutung [Ant90] [Spe94].

Atomarer Wasserstoff kann sp^3 -Bindungen absättigen, bestehende C=C Doppelbindungen aufbrechen und außerdem Wasserstoff, der an der Probenoberfläche in Form von C-H Bindungen vorliegt, durch Bildung von H-H ablösen. Grundlage hierfür sind die unterschiedlichen Bindungsenergien, die bei der π -Bindung der C=C Doppelbindung am kleinsten und bei der σ -Bindung von H_2 am größten sind. Die bei den CVD Prozessbedingungen vorhandene thermische Energie reicht ebenfalls aus, um auch die starken C-C σ -Bindungen zu brechen, so dass Wachstum und Ätzen von Diamant in Konkurrenz zueinander stehen. Allerdings findet dieser Ätzprozess bei sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff deutlich langsamer statt als bei Nicht-Diamant-Kohlenstoffphasen, so dass diese selektiv geätzt werden und unter geeigneten Bedingungen phasenreiner Diamant abgeschieden werden kann.

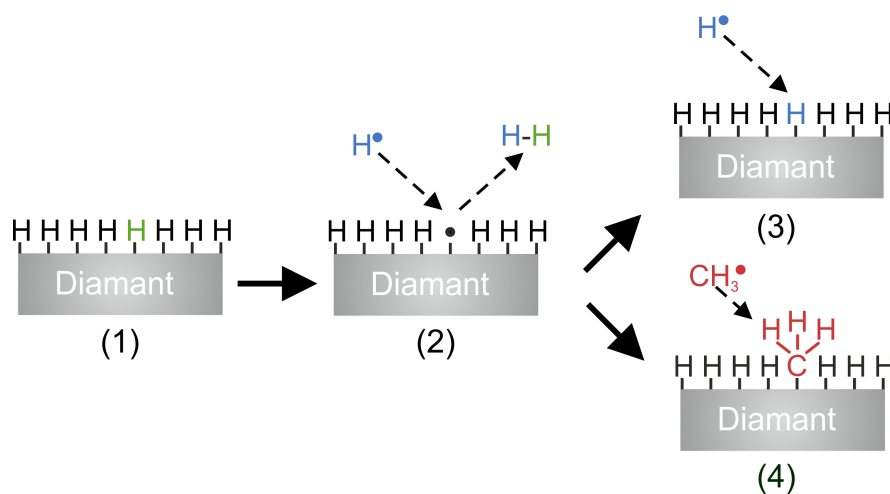


Abbildung 2.8: Vereinfachte Darstellung des Wachstumsmechanismus von Diamant im CVD Prozess nach [Ant90].

Das ungebundene sp^3 -Orbital, das bei der Bildung von H_2 auf der Probe entsteht (Abbildung 2.8 (2)), kann entweder mit einem Wasserstoffradikal (3) oder einer kohlenstoffhaltigen Wachstumsspezies (4) eine Bindung eingehen. Mögliche Wachstumsspezies, die in der Literatur diskutiert werden sind unter anderem C_2H_2 [Fre88], CH_3^+ [Tsu87], C_2H [Bac91] und CH_3 [Har90]. Letzteres wurde für die schematische Darstellung in Abbildung 2.8 gewählt. Experimentelle Ergebnisse haben gezeigt, dass 10^5 Wasserstoffatome an der Oberfläche adsorbiert und wieder desorbiert werden, bevor sich eine solche

Wachstumsspezies an die Oberfläche anlagern und eingebaut werden kann [Ang91]. Dabei wird jedes Kohlenstoffatom an der Oberfläche von 10^6 - 10^7 Wasserstoffatomen pro Sekunde getroffen [But08].

Auf diese Art können bei der MWPCVD Raten von bis zu $150 \mu\text{m/h}$ beim Wachstum von (001)-orientiertem Diamant erreicht werden [Yan02]. Zusätzliche Vorteile des Verfahrens sind einerseits die hohe Stabilität der Prozesse, die kontrolliert über mehrere Tage hinweg ablaufen können, und andererseits die Möglichkeit, durch die Verwendung hochreiner Ausgangsmaterialien Diamantkristalle mit sehr geringen Verunreinigungen herzustellen.

Der in dieser Arbeit verwendete MWPCVD Reaktor wurde von der Firma Applied Science and Technology (ASTeXTM) hergestellt und ist schematisch in Abbildung 2.9 dargestellt. Er besteht aus einer wassergekühlten Edelstahlkammer, in der sich ein

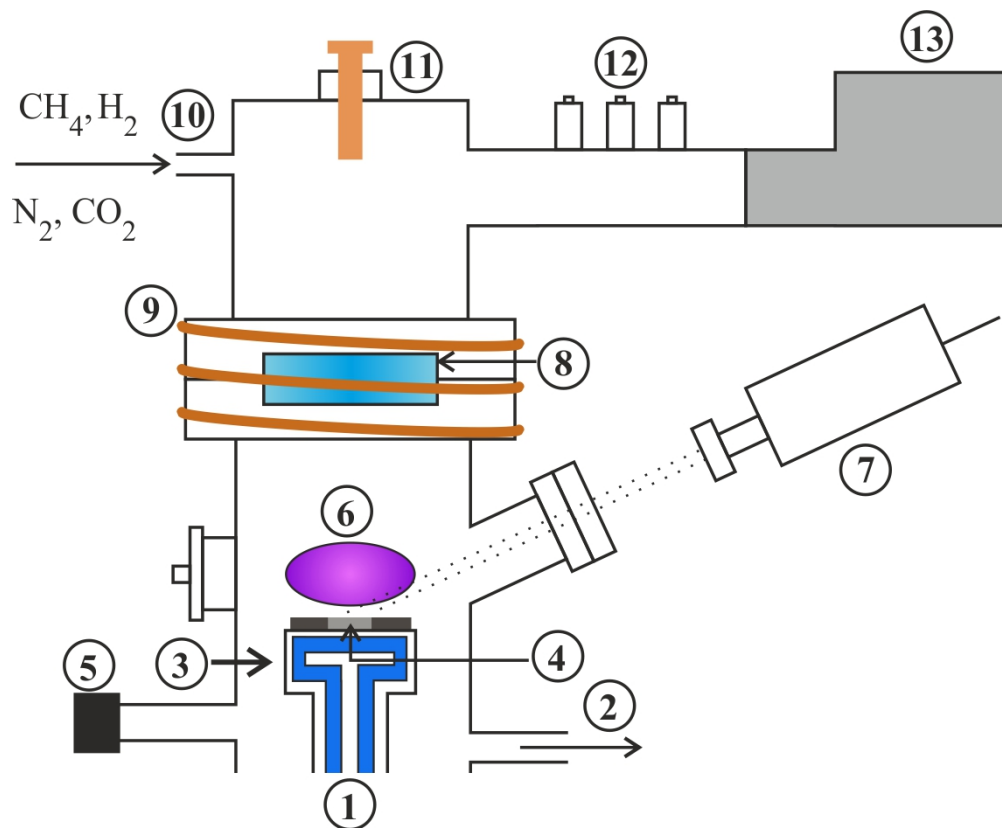


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der in der Arbeit verwendeten CVD Anlage.
 1: Wasserkühlung 2: Vakuumpumpe 3: Probenhalter 4: Probe 5: Vakuummesszelle 6: Plasmaball 7: Pyrometer 8: Quarzglas 9: Kupferrohre mit Wasserkühlung 10: Gaszuleitung
 11: Sichtrohr zur Positionierung der Probe 12: Tunerstäbe 13: Magnetron.

elektronisch höhenverstellbarer Probenhalter mit eigenem Kühlkreis befindet. Die Temperatur der Probe wird mit Hilfe eines Pyrometers (7) seitlich durch ein kleines Fenster gemessen. Da Diamant im Bereich der Messwellenlänge von ca. $1 \mu\text{m}$ transparent ist,

wurde das Pyrometer auf den Emissionsgrad der darunterliegenden Iridiumschicht kalibriert. Die Temperaturmessung kann insbesondere bei hohen Drücken von ca. 200 mbar und hohen Methankonzentrationen von ca. 10 % durch die Emission des Plasmas selber verfälscht werden [Fis13]. Beim hier gewählten Aufbau wird dieser Effekt allerdings dadurch reduziert, dass das Pyrometer unter einem flachen Winkel auf die Probe zeigt, so dass die Messung weitgehend unterhalb des Plasmaballs (6) stattfindet. Darüber hinaus verringern die in dieser Arbeit größtenteils verwendeten Methankonzentrationen im Bereich zwischen 2 % und ,55 % die Messungenauigkeit noch weiter.

Der obere Teil der Reaktionskammer ist durch ein Quarzfenster (8) und eine Helicoflex® Dichtung abgeschlossen. Der zugehörige Flansch ist zum Schutz dieses Aluminiumrings wassergekühlt (9), da Aluminium mit 933 K [Lau88] einen relativ niedrigen Schmelzpunkt aufweist. Über das Quarzfenster werden die Mikrowellen der Frequenz 2,45 GHz, die in einem 3 kW Magnetron erzeugt werden, in die Reaktionskammer eingekoppelt. Durch die Wahl von geeigneten Werten für Druck und Mikrowellenleistung wird über der normalerweise $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ großen Probe (4) ein stabil brennender Plasmaball erzeugt, der groß genug ist, um hinreichend homogene Wachstumsbedingungen auf der Probenoberfläche zu schaffen.

Der Zufluss verschiedener Gase in die Kammer wird mit Hilfe von Massenflussreglern (10) eingestellt, die zusammen mit allen wichtigen Prozessparametern über eine Software angesteuert werden können. Bei Drücken von 200 mbar wurden typischerweise Wachstumszeiten zwischen 15 Minuten und 600 Stunden und Methankonzentrationen von 2-8 % verwendet. Die Depositionstemperaturen betrugen 800 - 1200°C.

2.2.1 Das Konzept des α -Parameters

Mit Hilfe der CVD Methode hergestellte Diamanten besitzen im Allgemeinen die Form eines Kubooktaeders, der aus $\{001\}$ - und $\{111\}$ -Facetten besteht. Die relative Größe der einzelnen Facetten zueinander wird bei einem Kristallit durch die Wachstumsgeschwindigkeiten $v_{(001)}$ und $v_{(111)}$ in $\langle 001 \rangle$ bzw. $\langle 111 \rangle$ Richtung bestimmt. Zur quantitativen Beschreibung der Wachstumsparameter und der daraus resultierenden Wachstumsform wurde der sogenannte α -Parameter

$$\alpha = \sqrt{3} \cdot \frac{v_{(001)}}{v_{(111)}}$$

definiert [Wil93a], der speziell beim Wachstum von polykristallinem Diamant eine große Rolle bei der Beschreibung der Texturentwicklung spielt. Abbildung 2.10 zeigt die Kristallitformen, die sich abhängig von diesem Parameter bei ungestörtem Wachstum ergeben, wobei die Pfeile in die Richtung des schnellsten Wachstums zeigen. Die größten Facetten entwickeln sich auf den Kristallflächen mit der geringsten Wachstumsgeschwindigkeit, so dass für $\alpha \geq 3$ bereits bestehende $\{001\}$ -Facetten beim Wachstum

verschwinden, während dies bei $\alpha \leq 1$ für $\{111\}$ -Facetten der Fall ist. Auf diese Weise ergeben sich die beiden Extremfälle des Oktaeders bzw. des Würfels.

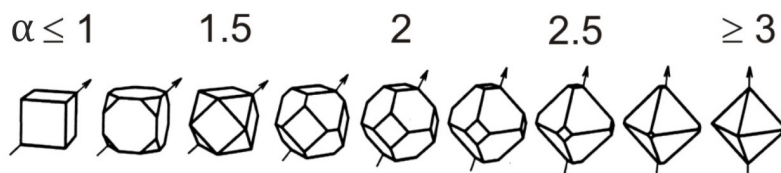


Abbildung 2.10: Idiomorphe Kristallformen für unterschiedliche Werte des Wachstumsparameters α . Die Pfeile geben den größten Durchmesser und damit die Richtung des schnellsten Wachstums an [Wil93a].

Bei Untersuchungen an fasertexturierten Diamantschichten bei Drücken < 50 mbar wurde gezeigt, dass der Zahlenwert von α stark von den gewählten Wachstumsbedingungen abhängt. Er sinkt bei ansteigender Depositionstemperatur und wächst mit der Erhöhung der Methankonzentration [Wil94] sowie durch die Zugabe von wenigen ppm Stickstoff zur Gasphase [Loc94].

Auf der Grundlage dieser Zusammenhänge kann der α -Parameter auch für einzelne Aspekte des Wachstums von einkristallinem Diamant verwendet werden, wo er als Anhaltspunkt dient, um die Entstehung und das Überleben von Zwillingen zu erklären. Diese treten auf, wenn sich sein Zahlenwert aufgrund der gewählten Wachstumsbedingungen zu sehr vom Idealwert für die jeweilige Texturierung unterscheidet [Wil94]. Für (001)-orientierten Diamant liegt dieser Idealwert bei etwa 3, während für das Wachstum von (111)-orientierten Kristallen ein Wert von etwa 1 benötigt wird.

Dennoch stellt das Konzept des α -Parameters für das heteroepitaktische, einkristalline Diamantwachstum lediglich eine einfachste Näherung dar. So kann es weder die Asymmetrie in der Form der (001) Kristallitflächen beim Wachstum epitaktischer Diamantschichten auf Silizium [Sch09], noch die signifikante Erhöhung der Wachstumsrate bei der Homoepitaxie auf vizinalen (001) Oberflächen schlüssig erklären [Bau06a].

Bei der Erklärung des letzteren Effekts scheitern derzeit auch noch detailliertere atomare Modelle. Sie besagen, dass beim Lagenwachstum eines Kristalls mit Diamantgitter für den Beginn einer neuen Monolage auf der (001) Oberfläche 1 C-Atom, auf der (011)-Oberfläche 2 C-Atome und auf der (111) Oberfläche 3 C-Atome zur Bildung eines stabilen Keims benötigt werden [Ang91]. Nach diesem einfachen Modell, das keinerlei Rekonstruktion auf Wasserstoff-terminierten Oberflächen berücksichtigt, existiert auf der (001)-Oberfläche folglich keinerlei Barriere, so dass ein OA Winkel keinen beschleunigenden Effekt auf das Wachstum haben sollte. Dies steht in deutlichem Widerspruch zu den experimentellen Beobachtungen. Auf (111)-Oberflächen ist dagegen ein drastischer Effekt zu erwarten.

2.2.2 Homoepitaxie und Heteroepitaxie von Diamant

Für das CVD Wachstum einkristalliner Diamantschichten gibt es mit der Homo- und der Heteroepitaxie zwei unterschiedliche Ansätze, die beide sowohl in der Forschung als auch in der Technik häufig Anwendung finden. Bei der Homoepitaxie besteht das Substrat aus einem HPHT Diamanteinkristall, wodurch ein Nukleationsschritt, wie er später in Kapitel 2.2.4 für eine Iridiumoberfläche erläutert wird, nicht notwendig ist. Durch die identischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der aufwachsenden Diamantschicht und des Substrats wird die Ausbildung thermischer Spannungen beim Abkühlen von Depositions- auf Raumtemperatur verhindert. Darüber hinaus weisen die Substrate für die Homoepitaxie eine hohe Kristallqualität auf, was die Abscheidung von strukturell hochwertigen CVD-Schichten ermöglicht [Bau06a].

Der Nachteil bei der Homoepitaxie besteht in der Größe der kommerziell verfügbaren Substrate, die normalerweise auf Kristalle mit Kantenlängen von etwa 10 mm beschränkt ist und lediglich in Einzelfällen auf 15 mm erhöht werden kann. Die Vergrößerung dieser Substrate ist Gegenstand aktueller Forschung, wobei das Aneinanderlegen und Überwachsen mehrerer Einkristalle ein möglicher Ansatz ist. Mit dieser Technik konnten Yamada *et al.* einen Diamantwafer mit $40 \times 60 \text{ mm}^2$ Kantenlänge herstellen, der allerdings noch extrem störende interne Kleinwinkelkorngrenzen aufweist [Yam14].

Bei der Heteroepitaxie findet die Abscheidung eines kristallinen Materials dagegen auf einem Fremdsubstrat statt, wobei das aufgebrachte Material sich am Kristallgitter des Substrats ausrichtet. Speziell im Fall von Diamant konnten mit dieser Technik Wafer mit einem Durchmesser von bis zu 4 Zoll und Dicken von mehr als 1 mm gewachsen werden [Sch17], womit die beim homoepitaktischen Wachstum erreichten Probengrößen deutlich übertroffen werden. Abhängig von der dabei erreichten Versetzungsdichte der Diamantschichten könnten hierdurch zusätzliche Einsatzgebiete unter anderem im Bereich der Herstellung elektronischer Bauteile erschlossen werden.

Um eine erfolgreiche epitaktische Abscheidung zu ermöglichen, müssen an das Substrat einige Anforderungen gestellt werden. Neben der Verfügbarkeit großflächiger Kristalle mit hoher Qualität ist die Stabilität bei den für das Diamantwachstum benötigten Bedingungen von zentraler Bedeutung. Darüber hinaus muss das Substrat eine chemische Kompatibilität derart aufweisen, dass Kohlenstoff zu ihm stabile Bindungen aufbauen kann. Eine hohe Löslichkeit von Kohlenstoff im Substrat oder die Bildung von niedrigschmelzenden Verbindungen sind dagegen äußerst kontraproduktiv. Außerdem müssen noch geometrische Aspekte wie die Kristallstruktur und der Gittermisfit berücksichtigt werden. Obwohl letzterer kein absolutes Ausschlusskriterium für die Heteroepitaxie darstellt, sollte er dennoch so gering wie möglich gehalten werden, da er entscheidend für das Versetzungsnetzwerk an der Grenzfläche ist, und damit großen Einfluss auf die Mosaikbreite und die Defektstruktur der gewachsenen

Schicht hat [Sch14a]. Zu den Materialien, die auf ihre Eignung als Substrat für das heteroepitaktische Diamantwachstum untersucht wurden, zählen unter anderem Saphir, Cobalt und Nickel, wobei in den letzten Jahren die intensivsten Studien auf Silizium, Platin und Iridium stattgefunden haben [Sch09].

Unabhängig vom Substratmaterial ist der erste Schritt bei der Heteroepitaxie die Nukleation von Diamant mit ausreichend hoher Keimdichte. In den 90er Jahren wurde (001)-orientiertes Silizium als mögliches Substrat für das heteroepitaktische Wachstum von Diamant umfassend untersucht. Dabei konnten allerdings auch bei den besten Schichten für die azimutale Orientierungsverteilung der Diamantkristallite keine Werte unter $\pm 2^\circ$ erreicht werden [Sch96]. Dies hatte zur Folge, dass auch bei Schichtdicken von einigen 100 μm keine Diamanten mit einkristalliner Qualität hergestellt werden konnten. Ähnliche Hindernisse ergaben sich bei der Verwendung von Platin (111) als Substrat, wo die polare Mosaikbreite nicht unter $\pm 1^\circ$ reduziert werden konnte [Tac01] und außerdem häufig die Bildung von Kontaktzwillingen beobachtet wurde [Tac97].

Den Durchbruch in der Diamantheteroepitaxie brachte schließlich die Verwendung von Iridium. Auf einem Substrat bestehend aus 150 nm Ir auf SrTiO_3 konnte 1999 zunächst eine 8 μm dicke Diamantschicht mit einer Mosaikbreite von $0,34^\circ$ hergestellt [Sch99] und schließlich 2001 das Wachstum einer 34 μm dicken Diamantschicht mit einkristalliner Qualität erreicht werden [Sch01a]. Bis zum heutigen Tage wurden die hervorragenden Eigenschaften von Iridium in der Diamantheteroepitaxie mit keinem anderen Material erreicht.

2.2.3 Das Mehrschichtsystem Diamant/Ir/YSZ/Si

Da Iridium ein sehr teures Material ist, von dem große Einkristalle nicht standardmäßig zur Verfügung stehen, ist die Verwendung massiver Iridiumsubstrate nicht möglich. Um dennoch seine exzellenten Eigenschaften für die Diamantheteroepitaxie zu nutzen, wird es als dünne einkristalline Schicht auf einem anderen Material aufgebracht. Hierbei wurden verschiedene Oxideinkristalle wie SrTiO_3 [Sch99], MgO [Sai98] und Saphir [Bed03] verwendet, von denen große Einkristalle im Bereich von 5 cm Kantenlänge für SrTiO_3 und über 20 cm für Saphir erhältlich sind. Dennoch eignen sich Oxidvolumenkristalle nur bedingt als Substrat zur Diamantheteroepitaxie, da es zwischen ihren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und dem von Diamant sehr große Unterschiede gibt. Wie in Abbildung 2.11 zu sehen ist, entstehen hierdurch beim Abkühlen der Probe von den typischen Abscheidetemperaturen der CVD Prozesse im Bereich von 700-1200°C thermische Spannungen von mehreren GPa, was in der Regel zur Delaminierung der Diamantschichten führt [Sch09].

Silizium zeigt dagegen im relevanten Temperaturbereich einen sehr flachen Verlauf, mit einem relativ niedrigen Spannungswert von etwa -0,68 GPa, durch den die

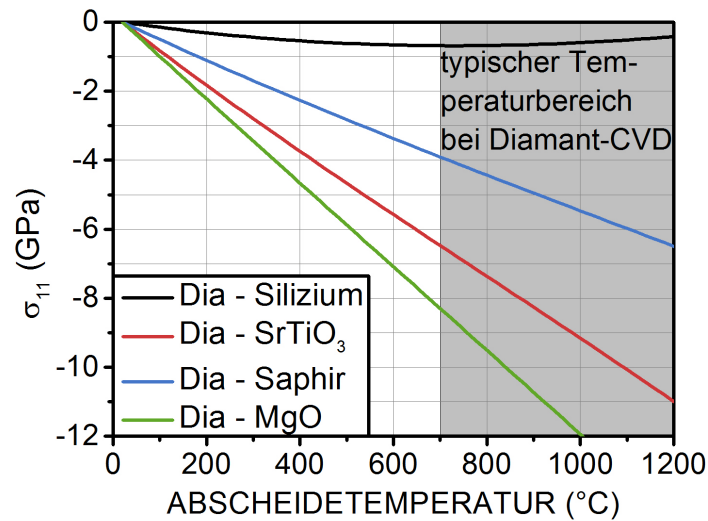


Abbildung 2.11: Biaxiale thermische Spannungen (σ_{11}) zwischen Diamant und verschiedenen Substraten beim Abkühlen auf Raumtemperatur in Abhängigkeit von der verwendeten Depositionstemperatur [Gse04a].

Wahrscheinlichkeit für das Abplatzen der Diamantschichten reduziert wird. Das direkte Wachstum von Iridium auf Silizium ist allerdings trotz der Verfügbarkeit von großflächigen Siliziumwafern mit hoher Qualität nicht möglich, da die an der Grenzfläche entstehenden Iridiumsilizide durch ihren niedrigen Schmelzpunkt und ihre niedrige Kristallsymmetrie das Wachstum von epitaktischem Diamant verhindern [Mae95]. Aus diesem Grund muss eine oxidische Pufferschicht wie SrTiO_3 [Bau05] mittels Molekularstrahlepitaxie auf dem Silizium aufgebracht werden.

Eine weitere Alternative ist das in dieser Arbeit verwendete Yttriumoxid-stabilisierte Zirkondioxid (YSZ), das auf die in [Gse04a] und [Gse07] beschriebene Weise über gepulste Laserablation abgeschieden wird. Dabei wird durch die Fokussierung hochenergetischer Laserpulse auf ein sogenanntes Target innerhalb von typischen Pulsdauern von etwa 20 ns viel Energie in einem sehr kleinen Volumen absorbiert. Die daraus resultierende hohe Energiedichte von ca. 1 J/mm^2 sorgt für eine Zerstäubung eines Teils des Targetmaterials, ohne dass es dabei zu einer starken Erwärmung des Resttargets kommt.

Um epitaktisches Wachstum von YSZ auf Si zu gewährleisten, wird zunächst durch geeignete Wahl der Prozessbedingungen die natürliche SiO_2 Schicht auf dem Siliziumwafer durch metallisches Zirkon zu SiO reduziert [Bar94], woraufhin dieses sublimiert und abgepumpt werden kann. Im weiteren Verlauf der Abscheidung von YSZ wird bei erhöhtem Sauerstoffpartialdruck gewachsen, wodurch sich die SiO_2 Schicht wieder ausbildet [Gse07].

Im nächsten Schritt wird auf dieser Pufferschicht eine dünne Iridiumschicht abgeschieden. Aufgrund des hohen Schmelzpunkts des Metalls wird es mit Hilfe eines

Elektronenstrahls verdampft, der über Magnete auf ein Iridiumtarget gelenkt wird. Die Aufdampfrate lässt sich dabei durch die Kontrolle des Heizstroms steuern und mit Hilfe eines wassergekühlten Schwingquarzes messen. Bei Temperaturen von 600°C - 800°C können hierdurch epitaktische Iridiumschichten auf YSZ gewachsen werden. Dabei zeigt sich, dass die polare Mosaikbreite des Iridiums bei allen in dieser Arbeit verwendeten Substrattypen in Übereinstimmung mit [Fis13] um etwa einen Faktor 7-8 niedriger ist, als die des darunter liegenden YSZ.

Auf diesem Schichtpaket wird anschließend nach [Yug91] über die gleichspannungsunterstützte Bekeimung (BEN von engl. **B**ias **E**nhanced **N**ucleation) eine 1-2 nm dicke Kohlenstoffschicht abgeschieden, die die Diamantkeime enthält [Sch17]. Hierzu wird in einer Reaktionskammer ein aus 3 % Methan in Wasserstoff bestehendes Plasma bei einem Druck von 40 mbar über dem Substrat gezündet und zusätzlich eine Gleichspannung zwischen dem Probenhalter und einer über ihm angebrachten Elektrode angelegt. Hierdurch kommt es bei Temperaturen von 700°C - 800°C über den in Kapitel 2.2.4 erläuterten Mechanismus des ionenbeschussinduzierten vergrabenen lateralen Wachstums zur Bildung von Diamantkeimen auf der Iridiumoberfläche. Aus diesen wird in einem darauffolgenden kurzen CVD-Schritt bei einem Druck von 30 mbar, einer Temperatur von 850°C mit 0,5 % Methan und einer Mikrowellenleistung von 2 kW eine vollständig geschlossene, wenige 100 nm dicke Diamantschicht deponiert, deren polare Mosaikbreite um einen Faktor 6-9 größer ist, als die des darunterliegenden Iridiums.

Damit ergeben sich die in Abbildung 2.12 (a) und (b) dargestellten Schichtsysteme Diamant/Ir/YSZ/Si(001) und Diamant/Ir/YSZ/Si(111), die in Form von Wafern mit einem Durchmesser von etwa 10 cm synthetisiert werden. Für eine detaillierte Beschreibung zum Herstellungsprozess des Schichtsystems wird auf [Fis06], [Fis08b] und [Gse07] verwiesen.

Die aus diesen Wafern herausgesägten Substrate mit Kantenlänge 5 mm wurden für das Wachstum aller in dieser Arbeit hergestellten Proben verwendet. Während bei (001)-orientiertem Material nahezu aus dem kompletten Bereich des Wafers Substrate herausgeschnitten werden konnten, war bei (111)-orientierten Substratwafern die Qualität der Diamantschicht nur im mittleren Bereich gut genug, was etwa zwischen einem Drittel und einem Viertel der Gesamtfläche entsprach. Aus diesem Grund war für sie die Anzahl der Substrate, die aus ihnen gewonnen werden konnten, deutlich geringer.

Wie in Abbildung 2.12 (a) gezeigt, ergibt sich für (001)-orientierte OA Substrate bei allen Schichten bis zum Iridium eine cube-on-cube Anordnung, auf dem die anschließend deponierte Diamantschicht mit einem leicht erhöhten OA Winkel, dem sogenannten additional Tilt, aufwächst [Gse04b]. Dieser wurde von Gsell *et al.* auf eine Spannungsanisotropie zurückgeführt, die beim Inselwachstum von Diamant auf der Vizinalfläche des Iridiums entsteht [Gse04b]. Die Epitaxiebeziehung des Schichtsystems lässt sich nach [Gse04a] über

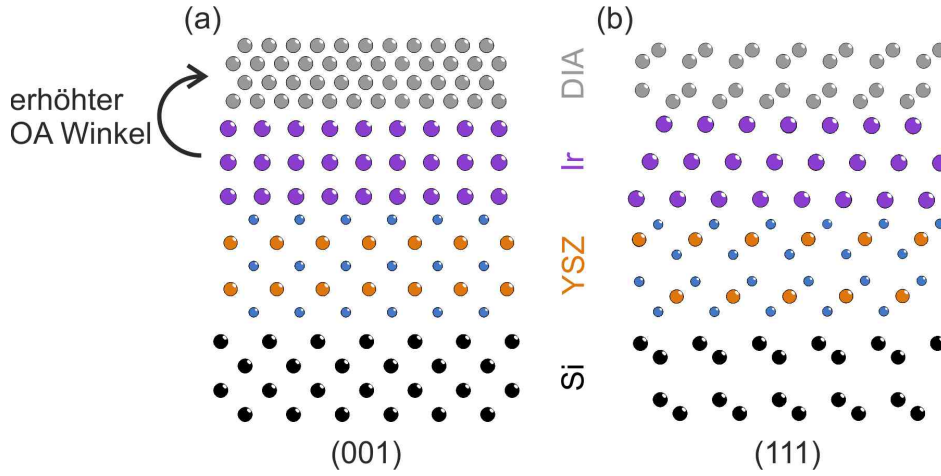


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der verwendeten Schichtsysteme (a) Diamant/Ir/YSZ/Si(001) und (b) Diamant/Ir/YSZ/Si(111). Zur besseren Übersichtlichkeit ist hier für die Darstellung jeweils ein on-axis Schichtpaket gewählt. Bei der Verwendung von OA Substraten kommt es beim (001)-orientierten Schichtpaket zu einer Erhöhung des OA Winkels zwischen Iridium und Diamant. Die in dieser Arbeit für (111)-orientierte OA Substrate bestimmten Epitaxiebeziehungen zwischen den einzelnen Schichten sind in Kapitel 4 dargestellt.

$$\text{Dia}(001)[100]||\text{Ir}(001)[100]||\text{YSZ}(001)[100]||\text{Si}(001)[100]$$

angeben.

Für (111)-orientierte Substrate wurde die Epitaxie in einer von Martin Fischer angefertigten Doktorarbeit lediglich an on-axis Schichten untersucht. Dabei ergab sich, dass es zwischen der Siliziumschicht und dem YSZ zu einer 60° Rotation des Gitters um seine $[111]$ Richtung kommt, so dass die Epitaxiebeziehung der Substrate als

$$\text{Dia}(111)[1\bar{1}0]||\text{Ir}(111)[1\bar{1}0]||\text{YSZ}(111)[1\bar{1}0]||\text{Si}(111)[0\bar{1}1]$$

angegeben wurde. Im Rahmen der vorliegen Arbeit wurden sowohl die Rotation des YSZ relativ zum Silizium, als auch die Winkelbeziehungen der Einzelschichten zueinander genauer analysiert. Die durchgeführten Untersuchungen sind in Kapitel 4 zu finden.

2.2.4 Gleichspannungsunterstützte Diamantnukleation auf Iridium

Zur Erzeugung von Diamantschichten auf einem Fremdsubstrat kann die gleichspannungsunterstützte Nukleation (BEN) verwendet werden, die 1991 von Yugo *et al.* entwickelt wurde [Yug91]. Bei dieser Technik wird, wie in Abbildung 2.13 gezeigt, zusätzlich zu den eingekoppelten Mikrowellen noch eine Biasspannung von ca. -300 V zwischen dem negativ gepolten Substrat und einer Elektrode angelegt. Durch deren

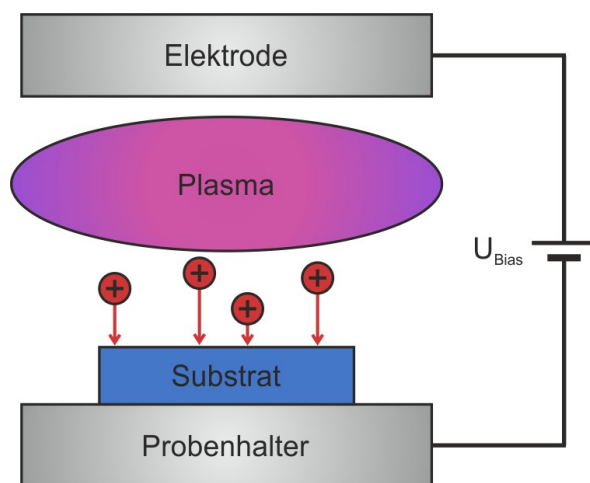


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des für den BEN Prozess verwendeten Aufbaus.

Kombination entsteht direkt über der Probenoberfläche ein Bereich mit erhöhter elektrischer Feldstärke, wodurch positiv geladene kohlenstoffhaltige Gasspezies wie CH_3^+ auf die Probe beschleunigt werden.

Nach Schreck *et al.* ist der zentrale Mechanismus für die Entstehung von epitaktischen Diamantkeimen auf der Iridiumschicht das ionenbeschussinduzierte vergrabene laterale Wachstum (IBI-BLG von engl. **I**on **B**ombardment **I**nduced **B**uried **L**ateral **G**rowth) [Sch17]. Die extremen Bedingungen, die durch diesen Beschuss an der Oberfläche herrschen, sollten einerseits das vertikale Wachstum von Diamant komplett unterdrücken [Hör01] und andererseits die Mosaikbreite der entstehenden Kristallite deutlich verschlechtern [Jia96a]. Dennoch werden für Diamant-Nukleationsschichten auf Iridium stets gute Werte für die Mosaikbreite beobachtet [Tsu00] [Cha12]. Dieser scheinbare Widerspruch wird im Rahmen des IBI-BLG Modells dadurch aufgelöst, dass die Entstehung der Diamantschichten nicht direkt an der Oberfläche stattfindet, sondern in einem vergrabenen Bereich, der keinen direkten Kontakt zur Gasphase hat. Durch den Ionenbeschuss entsteht während des BEN Prozesses an der Iridiumoberfläche eine amorphe Precursorphase der Dicke 1-2 nm. In dieser bilden die Deposition von Kohlenstoffspezies und das Ätzen durch den atomaren Wasserstoff ein dynamisches Gleichgewicht, wodurch die Dicke unabhängig von der Dauer des Biasvorgangs ist und die Precursorphase ständig durchmischt wird.

An der Grenzfläche zwischen Precursorphase und Iridium kann es mit einer Rate von $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \mu\text{m}^{-2}$ zur spontanen Nukleation epitaktischer Diamantkeime kommen. Aufgrund des fehlenden Kontakts zur Gasphase handelt es sich hierbei nicht um einen Oberflächeneffekt, sondern um Vorgänge im Festkörper, die durch die implantierten hyperthermischen Spezies gesteuert werden. Nach Lifshitz *et al.* können sp^3 -hybridisierte Cluster spontan in einer dichten Matrix aus amorphem Kohlenwasserstoff entstehen, wobei lediglich einer von 10^4 - 10^6 von ihnen eine perfekte Diamantstruktur besitzt [Lif02].

Solche Cluster können an der Grenzfläche mit einem anderen kristallinen Material stabilisiert werden, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit für ihre Entstehung erhöht [Lee00].

Ihr Wachstum von ca. 30 auf ca. 10^4 Atome pro Cluster wird durch präferentielle Ersetzungs- und Implantationsvorgänge auf atomarer Ebene gesteuert. Über diese kann bei geeigneten Drücken, Temperaturen und Flussdichten durch das Ionenbombardement amorpher Kohlenstoff an der Grenzfläche des Clusters zu Diamant umgewandelt werden [Zai00]. Grundlage für die Entstehung von Diamantphasen über diese Ersetzungsvorgänge sind die unterschiedlich hohen Energiebarrieren, die für die Verlagerung von sp^3 - bzw. sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen überwunden werden müssen. Da diese für letztere deutlich niedriger ist, können sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome durch auftreffende Ionen verlagert werden und eine Position im Diamantgitter einnehmen, während sp^3 -hybridisierte Atome an Ort und Stelle bleiben [Lif02].

Für das Keimwachstum sind die parallel stattfindenden Implantationsprozesse allerdings deutlich effizienter. Dabei wird die lokale Atomdichte durch die auftreffenden kohlenstoffhaltigen Spezies erhöht, so dass dieser Kohlenstoff zusammen mit einem oder mehreren nächsten Nachbarn in die Diamantstruktur relaxieren kann. Die dafür notwendige Aktivierungsenergie wird durch die überschüssige kinetische Energie der Projektile sowie die hohen Temperaturen bereitgestellt [Sch17].

Die herausragende Stellung von Iridium liegt dabei in der starken Bindung, die es zu Kohlenstoff ausbilden kann, begründet. Durch diese werden die entstehenden epitaktischen Diamantkeime an der Oberfläche des Metalls gut stabilisiert. Darüber hinaus wird vermutet, dass die sehr geringe Löslichkeit von Kohlenstoff in Iridium [Bau02a] und seine geringe Neigung zur Bildung von Carbiden ebenfalls von zentraler Bedeutung sind [Sch17].

Nach Abschalten der Biasspannung findet keine Deposition mehr statt, weswegen die Precursorphase aus amorphem Kohlenstoff bereits nach fünf Sekunden vollständig durch den atomaren Wasserstoff weggeätzt wird. Es verbleiben winzige isolierte Diamantkristallite mit einer Höhe von etwa 2 nm, die mit einer auf anderen Materialien unerreichten Dichte von $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [Bre08] auf der Iridiumoberfläche verteilt sind. Diese zeigen bei Messungen der C1s Röntgen-Photoelektronenbeugung (XPD) sowohl für (001)- [Gse08] als auch für (111)-orientiertes Iridium [Fis08a] trotz der extremen Bedingungen durch den Ionenbeschuss keinerlei Verzwillingung.

2.2.5 Mechanismen des Diamantwachstums auf atomarer Skala

Nach Butler und Oleynik [But08] ist der limitierende Faktor des Diamantwachstums auf (111) Flächen die Nukleation einer neuen Wachstumsebene. Während auf (001) Oberflächen ein einzelnes C-Atom bereits einen gegen Desorption stabilen Keim für das

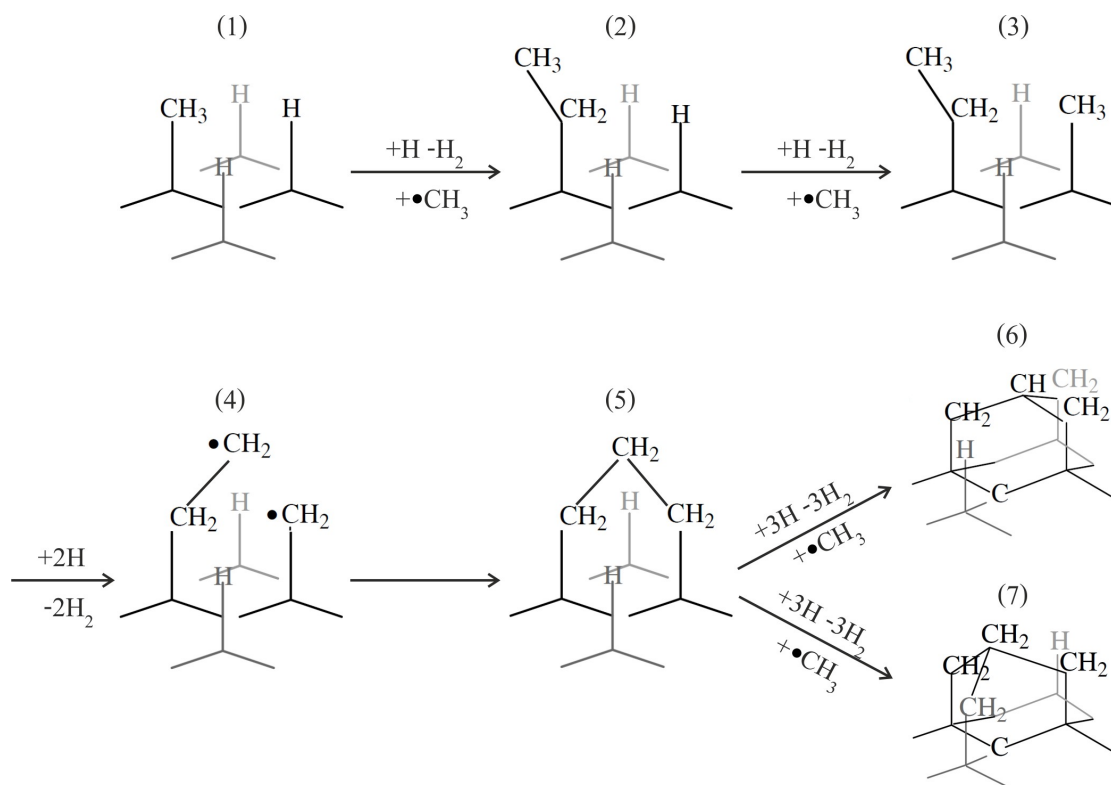


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung für einen von mehreren möglichen Reaktionspfaden zur Nukleation einer neuen Netzebene auf (111)-orientiertem Diamant nach [But08]. Ausgehend von einer bereits adsorbierten Methylgruppe bildet sich über die Substitution von atomarem Wasserstoff durch weitere Methylgruppen sukzessive eine gegen Desorption stabile Brückenstruktur aus drei Kohlenstoffatomen (5) aus. Durch Anbindung einer vierten Methylgruppe entsteht entweder eine normale Stapelfolge (6) oder ein Stapelfehler (7). Die Adsorption der Methylgruppe in (1) sowie die Schritte (2)-(4) sind reversibel.

Wachstum einer neuen Kristallebene darstellt, bedarf es hierfür bei (111)-orientiertem Diamant der Ausbildung einer aus drei Kohlenstoffatomen bestehenden Struktur.

Abbildung 2.14 (1) zeigt die Situation an einer wasserstoffterminierten Diamant (111) Oberfläche, an der auf die in Abbildung 2.8 schematisch beschriebene Weise bereits ein Wasserstoffatom durch eine kohlenstoffhaltige Wachstumsspezies ersetzt wurde. Zur besseren Übersichtlichkeit wird zu deren Darstellung lediglich die Methylgruppe in dieser theoretischen Beschreibung verwendet.

Die Teile (2)-(5) der Abbildung zeigen einen von mehreren möglichen Mechanismen, bei dem sich an der Oberfläche durch mehrfaches Abspalten von Wasserstoff und Anbinden von Methylgruppen zunächst ein zwei Kohlenstoffatome enthaltendes Adsorbat (2) und anschließend eine aus drei Kohlenstoffatomen bestehende Brücke (3)-(5) ausbildet. Diese ist gegen Desorption stabil und besitzt mit der sogenannten „chair“- und der „boat“-Struktur zwei isomere Formen. Aus diesen kann entweder wie in (6) gezeigt eine normale Stapelfolge (chair) oder wie in (7) dargestellt ein Stapelfehler

(boat) resultieren, der bei (111)-orientiertem Diamant eine häufig auftretende Defektart ist. Welche der beiden Strukturen sich bildet, hängt von der Position ab, an der eine vierte Methylgruppe an diese Brücke bindet und damit einen stabilen Keim für das Wachstum einer neuen Netzebene bildet. Sowohl die Adsorption der ersten Methylgruppe als auch die Schritte (2)-(4) in Abbildung 2.14 bis zur fertigen Ausbildung der Kohlenstoffbrücke sind reversibel, wodurch die dabei entstehenden Strukturen nur eine begrenzte Lebenszeit aufweisen. Ihre Bildung und Konzentration ist somit abhängig von der Oberflächentemperatur sowie vom Teilchenfluss der reaktiven Spezies von der Gasphase zur Probe. Zusammen steuern diese die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge auf der Oberfläche und damit auch die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine Wachstumsspezies auf ein entsprechendes Adsorbat stößt und mit diesem reagieren kann. Die Wahrscheinlichkeit für das Erreichen der dreiatomigen Kohlenstoffbrücke (5) ist durch die ständige Möglichkeit von Desorptions- und Ätzprozessen der bis dahin gewachsenen Struktur gering. Aus diesem Grund ergibt sich für das Wachstum auf (111) Diamantflächen typischerweise eine kleinere Wachstumsrate als für (001) Oberflächen.

2.2.6 Off-axis Wachstum

Beim off-axis (OA) Wachstum werden Substrate verwendet, deren Oberfläche einen kleinen Fehlwinkel, den sogenannten OA Winkel, zu einer niedrig indizierten Kristallfläche aufweist. Die OA Richtung wird dabei über eine weitere niedrig indizierte kristallographische Orientierung definiert, die in der Richtung liegt, in die die Oberflächennormale (ON) verkippt wird.

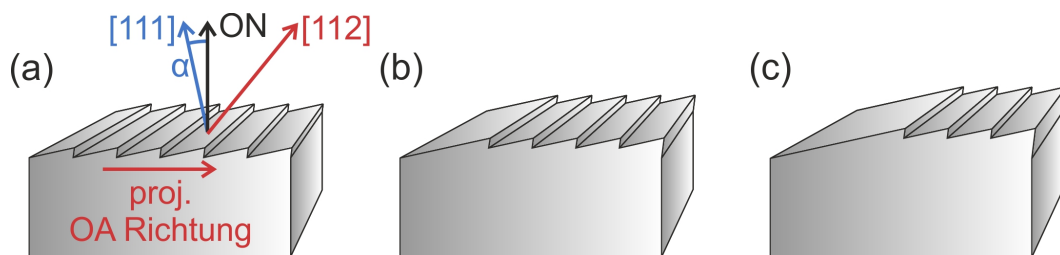


Abbildung 2.15: (a) Schematische Darstellung eines OA Substrats. Die OA Richtung gibt die kristallographische Richtung an, in die die Oberflächennormale ON um den OA Winkel α aus der [111] Richtung herausgekippt wird. Die Projektion dieser kristallographischen Richtung auf die makroskopische Oberfläche wird im Folgenden als projizierte OA Richtung bezeichnet. Das Bild zeigt exemplarisch ein (111) Substrat mit OA Verkipfung in Richtung [112]. Die resultierende Wachstumsfläche wird als vizinale (111) Fläche bezeichnet. Analoge Definitionen gelten auch für (001)-orientierte OA Substrate. (b) und (c) Veränderung der Stufen an der Oberfläche durch den step-flow Wachstumsmechanismus.

Die leicht verkippten Netzebenen erzeugen wie in Abbildung 2.15 (a) zu sehen auf der gesamten Probenoberfläche eine Stufenstruktur, an die sich während des Diamant-CVD-

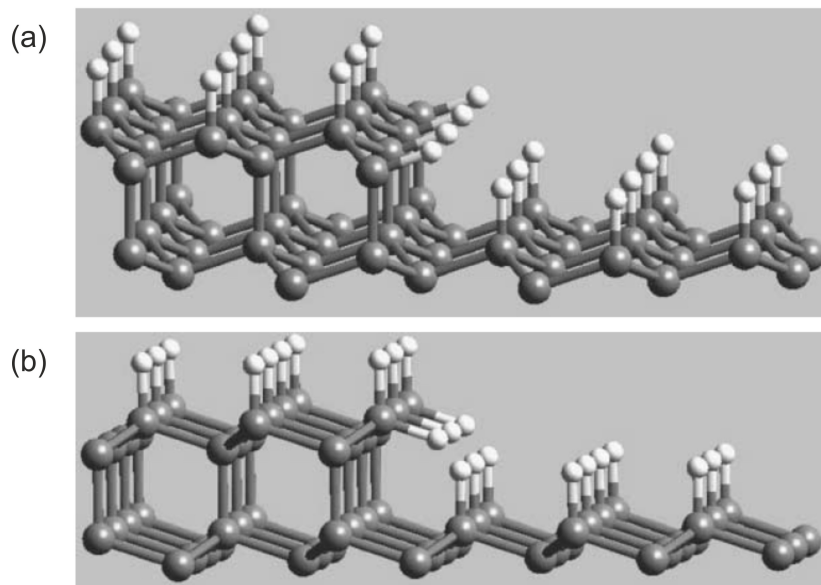


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der wasserstoffterminierten (111) Diamantoberfläche für OA Schichten. Die lokale $\{110\}$ Struktur in (a) entsteht durch eine OA Verkipfung in Richtung $[110]$ und benötigt zwei Kohlenstoffatome für einen stabilen Wachstumsschritt. Die lokale $\{001\}$ Struktur in (b) resultiert aus einem OA Winkel in Richtung $[112]$ und benötigt nur ein Kohlenstoffatom für einen stabilen Wachstumsschritt. Bild aus [But08].

Prozesses kohlenstoffhaltige Wachstumsspezies anlagern können. Dadurch wandern die Stufen, wie in den Teilen (b) und (c) der Abbildung dargestellt, während des Wachstums in OA Richtung über die Probenoberfläche, was als step-flow Wachstumsmechanismus bezeichnet wird. Durch diesen wird die Wachstumsrate im Vergleich zu on-axis Proben erhöht [Bau06b], da keine neuen Netzebenen nukleiert werden müssen, sondern stattdessen bereits vorhandene Netzebenen weiter wachsen.

Während diese Erhöhung für (001)-orientierte OA Substrate, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, im Rahmen geometrischer Modelle nicht einfach erklärbar ist, kann sie beim Wachstum auf vizinalen (111) Flächen durch eine Reduzierung der für einen stabilen Wachstumsschritt notwendigen Anzahl an Kohlenstoffatomen beschrieben werden. Je nach verwendeter OA Richtung kann diese, wie in Abbildung 2.16 dargestellt, durch die lokal entstehenden Wachstumsfronten von drei auf bis zu ein Atom reduziert werden [But08], wodurch die in Kapitel 2.2.5 beschriebenen Desorptionsprozesse das Wachstum weniger behindern können.

Bei Homoepitaxieexperimenten auf (001)-orientierten Substraten wurde zudem eine Stabilisierung des Einkristallwachstums durch die Verwendung von OA Substraten beobachtet. So konnte die Ausbildung nichtepitaktischer Kristallite und insbesondere die Entstehung von Zwillingen verringert, und für ausreichend hohe OA Winkel komplett verhindert werden [Bau06b].

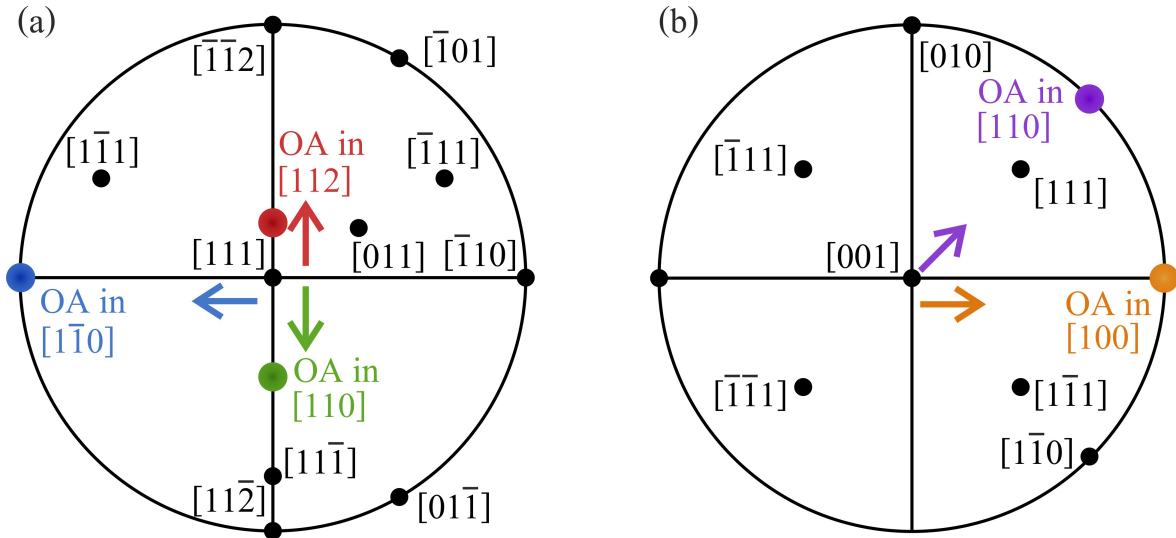


Abbildung 2.17: Stereographische Projektionen der Pole, die zu niedrig indizierten Kristallebenen von (a) (111)- und (b) (001)-orientiertem einkristallinem Diamant gehören. Die relevantesten kristallographischen Richtungen, sowie die verwendeten OA Richtungen in $[112]$ (rot), $[110]$ (grün) und $[1\bar{1}0]$ (blau) für die (111) Oberfläche, bzw. in $[100]$ (orange) und $[110]$ (lila) für die (001) Oberfläche sind angegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Herstellung von (111)-orientierten Diamantschichten OA Substrate mit den in Abbildung 2.17 (a) skizzierten OA Richtungen in $[112]$ (rot), $[110]$ (grün) und $[1\bar{1}0]$ (blau) verwendet. Die OA Verkippungen in $[112]$ und $[110]$ unterscheiden sich dabei rein formal nur im Vorzeichen des Drehwinkels um die gemeinsame Rotationsachse $[1\bar{1}0]$, während die Verkippung in die $[1\bar{1}0]$ Richtung azimuthal genau in der Mitte zwischen den ersten beiden Richtungen liegt. Zusätzlich wurden Proben auf on-axis Substraten gewachsen, um Effekte, die aus dem OA Wachstum resultieren, deutlicher identifizieren zu können.

Für die Herstellung (001)-orientierter Diamantschichten wurden dagegen zwei verschiedene Substrattypen verwendet, deren Oberflächennormalen wie in Abbildung 2.17 (b) zu sehen in die $[100]$ (orange) bzw. die $[110]$ (lila) Richtung verkipppt sind. Soweit nicht anders erwähnt, sind mit den in dieser Arbeit angegebenen OA Orientierungen stets die der Diamantschichten gemeint.

Die Wachstumsoberflächen der verwendeten (111)-Substrate weisen unterschiedliche Symmetrieeigenschaften auf. Diamant gehört zur Raumgruppe $F4_1/d\bar{3}2/m$ und besitzt deshalb im Volumen sechs symmetrieäquivalente Spiegelebenen des Typs $\{110\}$, von denen mit $(\bar{1}10)$, $(\bar{1}01)$ und $(0\bar{1}1)$ drei senkrecht auf der (111) Oberfläche stehen. Während die on-axis Wachstumsfläche alle drei dieser Symmetrieebenen enthält, bleibt für Substrate mit OA Neigung in $[110]$ und $[112]$ nur die $(\bar{1}10)$ Symmetrieebene erhalten. Substrate mit OA Richtung in $[1\bar{1}0]$ verlieren dagegen auch dieses Symmetrieelement. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die OA- und Symmetrieeigenschaften der verwendeten

(111)-Substrattypen in Tabelle 5.1 des Kapitels 5.1 zusammengefasst.

2.2.7 Mechanismus der Texturverbesserung

Die hohen Keimdichten, die bei der Nukleation von Diamant auf Iridium entstehen, sind von zentraler Bedeutung für die Texturverbesserung. Durch sie kann bei dem auf die Nukleation folgenden Wachstumsschritt für (001)-orientierten Diamant durch Koaleszenz der Kristallite bereits nach einigen 100 nm eine geschlossene, hochorientierte Schicht erreicht werden, die bezüglich ihrer Kristallstruktur einem Mosaikkristall entspricht. Bei dieser sind zunächst noch einzelne Körner sichtbar, die durch ein zusammenhängendes Netzwerk aus Korngrenzen voneinander getrennt sind. Mit steigender Schichtdicke beginnen die Korngrenzen zu verschwinden, so dass, wie in Abbildung 2.18 (c) und (d) zu sehen, bereits nach 34 μm eine einkristalline Schicht erreicht werden kann [Sch01a]. Bei dieser liegen noch zahlreiche Defekte wie Versetzungen, Korngrenzen und Stapelfehler in Form von Bändern vor, die Abstände von 2-5 μm zueinander haben.

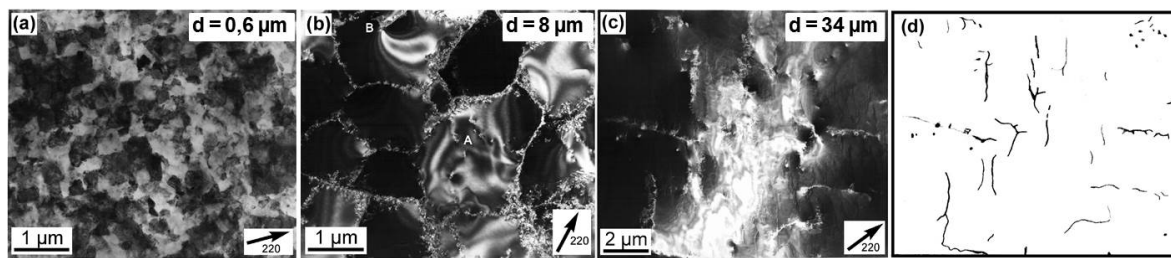


Abbildung 2.18: In plan-view Anordnung aufgenommene Bilder einer (a) 0,6 μm (b) 8 μm (c) 34 μm dicken Diamantschicht. (d) Schematische Darstellung der Defektstruktur der 34 μm dicken Schicht [Sch01b].

Mit dem Verschwinden von Korngrenzen ist bei (001)-orientiertem Wachstum eine Verringerung der polaren (Tilt) und azimuthalen (Twist) Mosaikbreite verbunden. Hier erreichten Schreck *et al.* eine Reduzierung der Werte für Tilt und Twist von $0,9^\circ$ bzw. 1° auf $0,17^\circ$ bzw. $0,46^\circ$, die jeweils für Diamantschichten mit Dicken von 0,6 μm bzw. 34 μm gemessen wurden [Sch01a].

Als Grundlage für diese Verringerung der Mosaikbreite wurden dabei zwei Mechanismen identifiziert. Der erste ist das Überwachsen ungünstig orientierter Körner durch solche mit vorteilhafterer Orientierung, was lediglich zu einer Reduzierung der polaren Orientierungsverteilung führt. Der zweite Mechanismus ist die Bildung von Keilversetzungen aus vorhandenen Korngrenzen, die allerdings nur für sehr leichte Verkippungen zwischen kleinen Kristalliten energetisch begünstigt ist [Mic98]. Durch diese sogenannte Disklinationsbildung wird die Fehlorientierung einzelner Kristallite zueinander, wie in Abbildung 2.19 gezeigt, durch eine elastische Verformung des Gitters teilweise ausgeglichen, wodurch sich sowohl Tilt als auch Twist verbessern. Die Disklinationen können

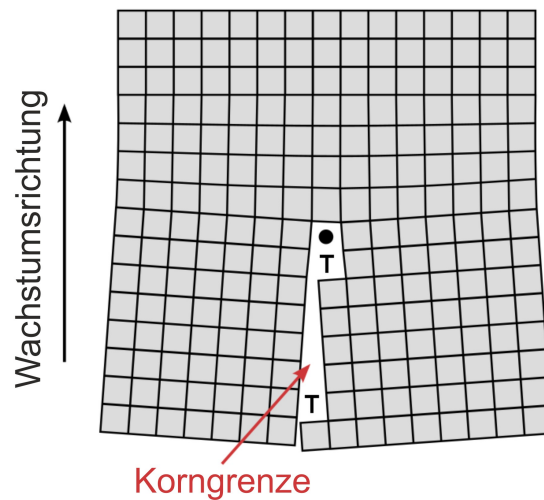


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung der Bildung einer Disklination (schwarzer Punkt), durch die eine Kleinwinkelkorngrenze im Kristall verschwindet [Jia96b].

dabei entweder im Kristall vergraben liegen oder sich vertikal bis an die Probenoberfläche fortsetzen [Sch01b]. Speziell auf Iridium sind bereits bei der Nukleation hohe Dichten und eine sehr gute Orientierung der epitaktischen Diamantkeime zueinander vorhanden. Somit kann über diesen Mechanismus mit wachsender Schichtdicke eine sehr effektive Reduzierung der Mosaikbreite stattfinden.

2.2.8 Versetzungen

Versetzungen sind Liniendefekte im Kristallgitter, deren Form man geometrisch derart beschreiben kann, dass eine halbe Netzebene zusätzlich in den Kristall eingeschoben wird (Stufenversetzung) oder eine Verdrehung des Gitters (Schraubenversetzung) vorliegt. Sie verschlechtern insbesondere die elektrischen [Sar17] [Ume13] und optischen Eigenschaften von Diamant und haben außerdem einen kritischen Einfluss auf den Aufbau von intrinsischen Spannungen [Fis08a]. Aus diesem Grund ist eine Minimierung der Versetzungsdichte von großer Bedeutung, um eine Verwendung von Diamant in high-end Anwendungen beispielsweise im Bereich der Elektronik zu ermöglichen.

Zur Charakterisierung einer Versetzung wird der sogenannte Burgersvektor benötigt, der über einen Burgersumlauf bestimmbar ist. Hierzu verbindet man im Bereich um eine einzelne Versetzung die Atome zu einer geschlossenen Kette und überträgt diese anschließend auf einen Kristallbereich der frei von Versetzungen ist. In diesem ist der Umlauf nicht geschlossen, wobei der für eine geschlossene Kette fehlende Vektor der Burgersvektor \vec{b} ist [San87] [Hul11]. Bei einer reinen Stufenversetzung liegt dieser senkrecht zur Versetzungslinie \vec{l} , während die beiden Vektoren bei einer reinen Schraubenversetzung parallel zueinander verlaufen. Bei anderen Orientierungen zwischen \vec{b}

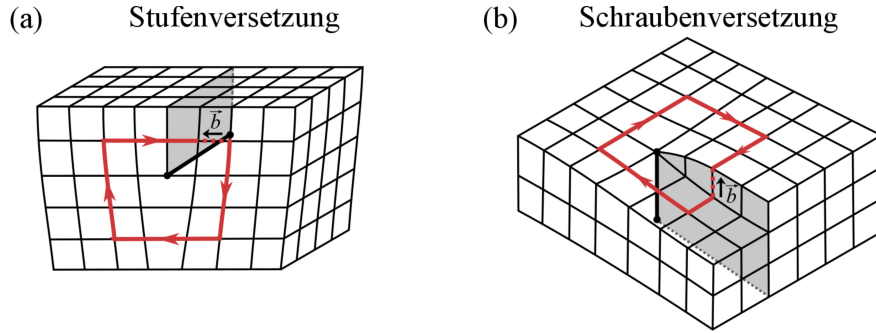


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung einer (a) Stufenversetzung und einer (b) Schraubenversetzung in einem kubischen Gitter. Die rote Linie stellt den Burgersumlauf dar, während der schwarze Pfeil den Burgersvektor und die schwarze Linie die Versetzungslinie darstellt. Übernommen aus [San87].

und \vec{l} spricht man von Mischtypversetzungen. Zusammen spannen der Burgers- und der Linienvektor die sogenannte Gleitebene einer Versetzung auf.

In Diamant ist der Burgersvektor einer perfekten Versetzung durch $\vec{b} = a/2 <110>$ gegeben, wobei a die Gitterkonstante von Diamant ist. Laut seinem primären Gleitsystem $\{111\} <110>$ sind Versetzungen mit Linienvektoren vom Typ $<110>$ in Diamant energetisch begünstigt. Ihr langreichweitiges Verzerrungsfeld kann im Rahmen der linearen Elastizitätstheorie berechnet werden. Zur Bestimmung der Energie des Versetzungskerns ist dagegen die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [Fra04] [Fuj07] notwendig.

Speziell bei heteroepitaktischem Diamant ist das Auftreten von Versetzungen eng mit dem Zusammenwachsen der im BEN Prozess entstandenen Diamantkristallite verbunden, bei dem Versetzungsdichten im Bereich von $> 10^{10}/\text{cm}^2$ entstehen. Beim Wachstum der Schichten reduziert sich dieser Wert mit zunehmender Dicke. Durch Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und der Analyse von Ätzlochdichten mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops konnte gezeigt werden, dass die Versetzungsdichte, wie in Abbildung 2.21 gezeigt, in guter Näherung eine umgekehrte Proportionalität zur Schichtdicke d aufweist. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, ergibt sich bereits nach einigen $10\text{ }\mu\text{m}$ eine Versetzungsdichte von $10^9/\text{cm}^2$ und nach 1 mm ein Wert von ca. $4 \cdot 10^7/\text{cm}^2$ [Ste13a].

Da das Material nicht plastisch ist, kann die Verringerung der Versetzungsdichte nur durch Wechselwirkungen zwischen Einzelversetzungen an der Wachstumsoberfläche stattfinden [Rom96]. Treffen an ihr zwei Versetzungen mit Burgersvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 aufeinander, so können sie zu einer einzelnen Versetzung verschmelzen, deren Burgersvektor \vec{b}_3 wiederum die Vektorsumme der ursprünglichen Vektoren ist. Zwei Versetzungen mit antiparallelen Burgersvektoren können dagegen annihilieren. Dabei bleibt eine in der Schicht vergrabene Halbschleife zurück. Energetisch kontrolliert werden die Prozesse

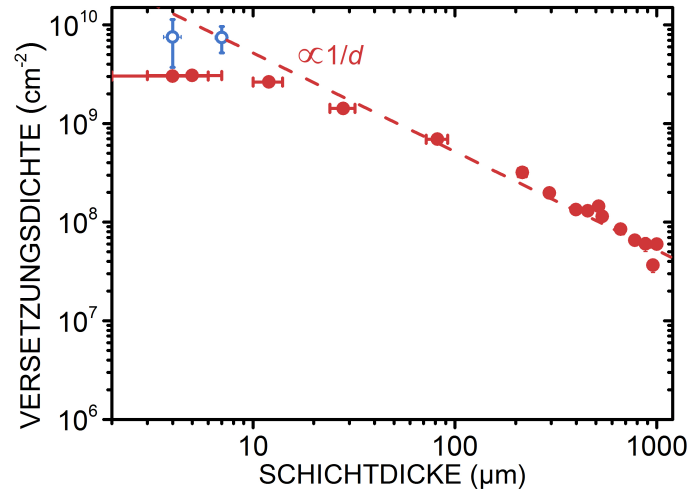


Abbildung 2.21: Mit Hilfe der Ätzlochmethode (rot) und über TEM Aufnahmen (blau) bestimmte Versetzungsdichte für (001)-orientierten Diamant, aufgetragen über der Kristalldicke d . Die gestrichelte Linie stellt einen $1/d$ Fit im Messbereich von 20-1000 μm dar [Ste13a].

Verschmelzung und Annihilation durch die Frank Regel [Hir82]

$$\vec{b}_3^2 \leq \vec{b}_1^2 + \vec{b}_2^2 \quad , \quad (2.3)$$

die besagt, dass die in der entstehenden Versetzung gespeicherte elastische Energie kleiner oder gleich der Energie sein muss, die in den beiden verschmelzenden oder annihilierenden Versetzungen gespeichert war. Diese Energien sind jeweils abhängig vom Betrag des Burgersvektors. Ist dieses Kriterium nicht erfüllt, können die beiden Versetzungen aneinander streuen, wodurch sich lediglich ihre Propagationsrichtung ändert. Zur vollständigen Beschreibung der Propagation und Wechselwirkung von Versetzungen im Kristall müssen neben dieser rein energetischen Betrachtung die kinetisch kontrollierten Prozesse an der Probenoberfläche berücksichtigt werden. Hierauf wird in Kapitel 2.3 genauer eingegangen.

Zur Bestimmung der Versetzungsdichte von Diamant können Versetzungen, die an die Oberfläche treten, durch das sogenannte Ätzlochverfahren sichtbar gemacht werden. Dabei wird ausgenutzt, dass bei perfekten Diamantoberflächen die Kohlenstoffatome in einem Sauerstoffplasma hauptsächlich Lage für Lage weggeätzt werden, wobei das Aufbrechen der C-C Bindung ein limitierender Faktor für die Ätzrate ist. Die Stärke dieser Bindung ist in Oberflächenbereichen, in denen Kristalldefekte wie Korngrenzen, Stapelfehler oder Versetzungen hervortreten reduziert, weswegen hier präferentielle Ätzvorgänge stattfinden. Speziell Liniendefekte wie Versetzungen stellen dabei eine kontinuierliche Quelle an schwächer gebundenen Kohlenstoffatomen dar. Deswegen ist

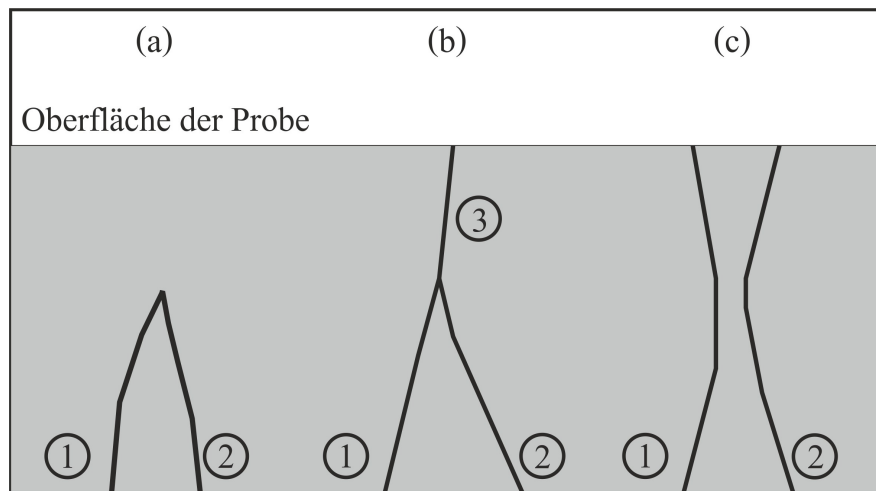


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung der verschiedenen Wechselwirkungen zweier benachbarter Versetzungen miteinander: (a) Annihilation, (b) Verschmelzung und (c) Streuung.

die Ätzrate an diesen Stellen erhöht, und es bilden sich deutlich sichtbare Ätzlöcher, deren Dichte mit Hilfe von Mikroskopaufnahmen bestimmt werden kann.

2.3 Versetzungsbasierter Aufbau von intrinsischen Spannungen

Eine zentrale Bedingung für das Wachstum dicker Diamantschichten ist das Verwenden von Wachstumsbedingungen, bei denen der Aufbau von intrinsischen Spannungen so gering wie möglich ist. Zu großer Spannungsaufbau kann zu Rissbildung und speziell im Fall der Heteroepitaxie zur Delaminierung der Schicht vom Substrat führen. Aus diesem Grund ist eine genaue Kenntnis der Mechanismen, die zum Aufbau von Spannungen in den Diamantschichten führen, von großer Bedeutung, um gezielt Bedingungen für spannungsfreies Wachstum zu finden.

Im Falle von polykristallinen Schichten konnte die Entstehung von Zug- bzw. Druckspannungen über das Korngrenzenrelaxationsmodell bzw. den Einbau von Fremdatomen erklärt werden [Win91]. Bei homoepitaktisch gewachsenen, einkristallinen Diamantschichten wurde ebenfalls ein Einfluss von Fremdatomen oder Kohlenstoff, der nicht in Form von Diamant vorliegt, auf die Ausbildung von Rissen vermutet. Durch die Verwendung von Sauerstoff in der Gasphase konnte der Einbau dieser Atome verhindert und rissfreie (111)-orientierte homoepitaktische Diamantschichten gewachsen werden [Sak98]. Eine systematische Beschreibung zur Erklärung der auftretenden Spannungen konnte allerdings durch diese Beobachtungen nicht geliefert werden.

Einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des Aufbaus intrinsischer Spannungen in

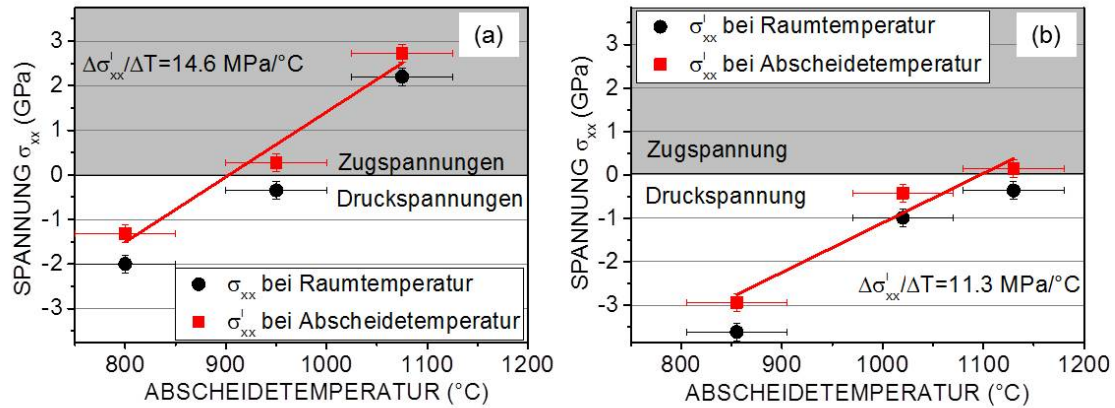


Abbildung 2.23: Abhängigkeit der intrinsischen Spannung von der Abscheidetemperatur für (a) (111)- und (b) (001)-orientierten Diamant nach [Fis13]. Die beiden roten Linien stellen jeweils einen linearen Fit der Messwerte dar.

Diamant lieferten Fischer *et al.*, die an heteroepitaktisch gewachsenem Diamant mit (001) und (111) Orientierung die Abhängigkeit der intrinsischen Spannungen von der Depositionstemperatur untersuchten [Fis12]. Wie in Abbildung 2.23 dargestellt, ergibt sich ein linearer Anstieg der intrinsischen Spannungen mit der Abscheidetemperatur. Über einen Gesamtbereich von etwa 5 GPa wird mit steigender Depositionstemperatur ein systematischer Übergang der intrinsischen Spannung von Druck- zu Zugspannung beobachtet. Dabei liegen für vergleichbare Spannungswerte die Wachstumstemperaturen bei (001)-orientiertem Diamant etwa 200°C über denen für (111)-orientiertes Material.

Die hier gefundene systematische Variation der Spannung konnte mit den bis dahin vorgeschlagenen Modellen, die auf dem Einbau von Fremdatomen basierten, nicht erklärt werden. Speziell der ebenfalls diskutierte Einfluss von Wasserstoff, der in das Diamantgitter eingebaut wird [Qi09] konnte durch elastische Rückstreudetektionsanalyse ausgeschlossen werden [Fis12].

Weitere Beiträge zur Erklärung des Mechanismus wurden beim homoepitaktischen Wachstum auf freistehenden Diamantkristallen mit ca. 1 mm Dicke (Pseudosubstrate) gewonnen. Diese wurden zuvor heteroepitaktisch gewachsen und vom darunterliegenden Substrat entfernt. Dabei ergab sich für (001)-orientiertes Material ein kritischer Wert für die Versetzungsdichte, der für den Aufbau von intrinsischen Spannungen überschritten sein muss. So bauten sich beim Wachstum auf Pseudosubstraten mit mehr als 10^7 Versetzungen pro cm^2 die in Abbildung 2.23 dargestellten Spannungen auf, während sie auf Substraten mit deutlich niedrigerer Versetzungsdichte nicht erreicht wurden [Fis12]. Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass Versetzungen bei der Beschreibung des Aufbaus intrinsischer Spannungen eine zentrale Rolle zukommt.

Auf der Grundlage dieser Beobachtungen wurde ein versetzungsbasiertes Modell

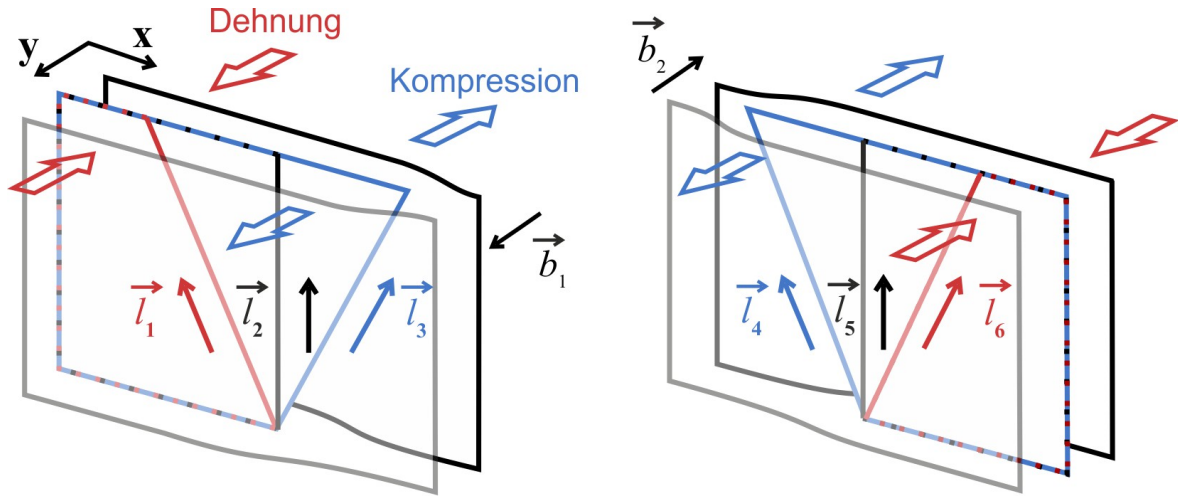


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung des Mechanismus zur Entstehung von intrinsischen Spannungen durch das effektive Versetzungsklettern. $\vec{l}_1 - \vec{l}_6$ geben die Orientierung der Linienvektoren der beiden dargestellten Versetzungen für hohe (rot), moderate (schwarz) und tiefe (blau) Depositionstemperaturen an, während \vec{b}_1 und \vec{b}_2 die Burgersvektoren der jeweiligen Versetzung zeigen. Die paarweise angeordneten blauen und roten Pfeile markieren die Richtung, in die die benachbarten Netzebenen deformiert werden. Abhängig von der Kombination aus dem Linienvektor und dem Burgersvektor der Versetzung wird Zugspannung (rot), Druckspannung (blau) oder keine Spannung (schwarz) aufgebaut, wobei Versetzungen mit gleichem Linienvektor und antiparallelem Burgersvektor gegensätzliche Spannungen aufbauen.

herangezogen, das von Romanov und Speck [Rom03] zur Beschreibung der Spannungsrelaxation beim CVD Wachstum von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ eingeführt wurde. Dieses wurde von Fischer *et al.* übernommen und als Grundlage für einen Vorschlag zur Erklärung des auftretenden temperaturabhängigen Spannungsaufbaus in (001)- und (111)-orientierten Diamantschichten verwendet [Fis12].

In diesem Modell liegen an den Durchstoßpunkten der Versetzungslinien an der Oberfläche lokal stark veränderte elektronische und strukturelle Eigenschaften im Vergleich zum versetzungsfreien Kristall vor. Diese sorgen dafür, dass sich die Versetzungslinie aufgrund der an der Wachstumsoberfläche ablaufenden, kinetisch kontrollierten Prozesse mit jeder weiteren deponierten Monolage lateral verschieben kann. Dies ist gleichbedeutend mit einer sich vergrößernden oder verkleinernden eingeschobenen Halbebene. Die entstehende Neigung der Versetzungslinie ist dabei abhängig von der Depositionstemperatur und wird als „effektives Klettern“ bezeichnet [Rom03].

Abbildung 2.24 zeigt den vorgeschlagenen Mechanismus des effektiven Versetzungskletterns anhand von zwei Versetzungen mit antiparallelen Burgersvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 . Für moderate Depositionstemperaturen (schwarze Halbebene) hält die parallel zur Wachstumsrichtung propagierende Versetzungslinie die Zahl der Einheitszellen pro Fläche konstant, wodurch keine makroskopischen Spannungen erzeugt werden. Bei hohen

Prozesstemperaturen (rote Halbebene) verringert sich die Zahl der Einheitszellen pro Fläche mit jeder neu deponierten Schicht. Hierdurch entsteht eine Dehnung des Kristalls, aus der in den mit roten Pfeilen markierten Bereichen Zugspannungen resultieren. Im Gegenzug erhöht sich diese Zahl im Fall von niedrigen Wachstumstemperaturen (blaue Halbebene). Dies hat eine Kompression des Kristalls und damit Druckspannungen in der durch blaue Pfeile gekennzeichneten Region zur Folge. Da dieser Spannungsaufbau die Gesamtenergie des Systems erhöht, kann er nicht thermodynamisch kontrolliert sein. Stattdessen wird er durch die kinetisch kontrollierten Prozesse verursacht, die an der Wachstumsoberfläche ablaufen und die die Grundlage des Diamantwachstums mittels CVD bilden.

Die Abbildung zeigt außerdem, wie im Rahmen des vorgeschlagenen Modells Versetzungen mit parallel verlaufenden Versetzungslinien \vec{l}_1 und \vec{l}_4 bzw. \vec{l}_3 und \vec{l}_6 gegensätzliche Dehnungen bzw. Kompressionen und damit auch gegensätzliche Spannungen erzeugen, wenn ihre Burgersvektoren antiparallel zueinander orientiert sind. Die durch den Einschub einer Ebene entstehende Dehnung bzw. Kompression ist immer senkrecht zur Einschubrichtung der Halbebene orientiert und erzeugt einen aus zwei Komponenten bestehenden Spannungszustand. Die größere der beiden ist ebenfalls senkrecht zur Einschubrichtung ausgerichtet, während die zweite Komponente, die um eine Größenordnung kleiner ist, in die Kletterrichtung der Versetzung zeigt.

2.4 Spannungsanalyse an Schichtsystemen

Bei Spannungen in Kristallen unterscheidet man zwischen extrinsischen und intrinsischen Spannungen. Zu den extrinsischen Spannungen zählen thermische Beiträge, die sich durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen deponierter Schicht und Substrat bilden, und Kohärenzspannungen, die beim pseudomorphen Wachstum dadurch entstehen, dass sich eine Schicht an ein Substrat mit unterschiedlicher Gitterkonstante anpasst. Extrinsische Spannungen sind über einen großen Teil der Schicht homogen.

Intrinsische Spannungen entstehen dagegen durch die Wachstumsbedingungen und die daraus resultierenden Beiträge von z.B. Gitterdefekten wie Versetzungen, oder durch die Wechselwirkung benachbarter Kristallite [War49] [Rol99]. Dabei unterscheidet man zwischen Mikro- und Makrospannungen, wobei speziell die Bestimmung von letzteren im folgenden Kapitel genauer erläutert wird. So kommt es bei Kristallen, die unter mechanischer Spannung stehen, zu einer Deformation der Elementarzelle und damit zu einer Änderung der Netzebenenabstände, die mit Hilfe von Röntgenstrahlung gemessen werden kann.

2.4.1 Beschreibung von Dehnungs- und Spannungszuständen über Tensoren

Um den ungedehnten Zustand eines Kristalls mathematisch in einen gedehnten zu überführen, wird ein Verschiebungsfeld $\vec{u}(\vec{r})$ verwendet, das jedem Punkt P des Kristalls einen Punkt P' im gedehnten Zustand zuordnet [Ull86]. Zur Beschreibung des makroskopischen Dehnungs- bzw. Spannungszustands wird der Verzerrungstensor $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}$ bzw. der Spannungstensor $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ verwendet.

$$\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \overset{\leftrightarrow}{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Die Diagonalelemente des Dehnungstensors $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}$ geben für $\varepsilon_{ii} > 0$ die Dehnung bzw. für $\varepsilon_{ii} < 0$ die Kompression des Kristallgitters in Richtung der Koordinatenachse i an. Die Nichtdiagonalelemente ε_{ij} beschreiben die halbe Winkeländerung zwischen den Koordinatenachsen i und j . Beim Spannungstensor $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ wird die auf eine Fläche mit Normalenrichtung i wirkende Spannung in Richtung j durch die Komponente σ_{ij} als Kraft pro Fläche angegeben (siehe Abbildung 2.25 (a)). Die Diagonalelemente geben damit für $\sigma_{ii} < 0$ Druck- und für $\sigma_{ii} > 0$ Zugspannungen an, während die Nichtdiagonalelemente Schub- oder Scherspannungen beschreiben [Gse07].

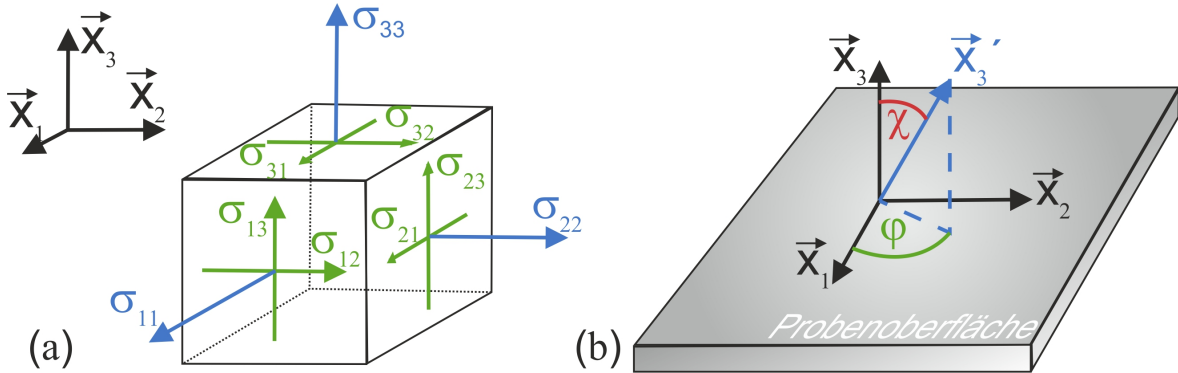


Abbildung 2.25: (a) Definition der Komponenten σ_{ij} des Spannungstensors [Hah85]; (b) Definition der bei der röntgenographischen Spannungsanalyse verwendeten Winkel [Pre95].

Um den Dehnungs- und den Spannungstensor nach Gleichung (2.5) ineinander umrechnen zu können, wird im Gültigkeitsbereich der linearen Elastizitätstheorie der Tensor der elastischen Konstanten C_{ijkl} bzw. der elastischen Koeffizienten S_{ijkl} benötigt, wobei $\overset{\leftrightarrow}{S} = \overset{\leftrightarrow}{C}^{-1}$ gilt [Pau86].

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \cdot \sigma_{kl} \quad (2.5)$$

Die $3^4 = 81$ Komponenten der Tensoren setzen sich aus Materialkonstanten zusammen, wobei sich die Anzahl unabhängiger Komponenten durch die Symmetrie des Verzerrungs- bzw. Spannungstensors ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) und durch eine Energiebetrachtung auf maximal 21 Komponenten reduziert [Kle90]. Diese Anzahl verringert sich bei einer Kristallstruktur mit kubischer Symmetrie noch weiter, so dass hier noch drei voneinander unabhängige elastische Konstanten verbleiben, von denen wiederum zwei identisch sind, wenn ein isotropes Material vorliegt. In diesem Fall verwendet man anstelle der verbleibenden zwei unabhängigen Konstanten das Elastizitätsmodul E und die Poissonzahl ν . E beschreibt das Verhältnis zwischen Dehnungsspannung und Längsdilatation beim einachsigen Zugversuch, während ν den Zusammenhang zwischen der Querkontraktion und der Längsdilatation angibt. Durch die Rückführung der Zweier- und Viererindizes auf Einer- und Zweierindizes mittels Voigtscher Indizierung [Kle90], können die in Gleichung (2.5) dargestellten Zusammenhänge zu

$$\vec{\sigma} = \overset{\leftrightarrow}{C} \cdot \vec{\varepsilon} \quad \text{bzw.} \quad \vec{\varepsilon} = \overset{\leftrightarrow}{S} \cdot \vec{\sigma} \quad (2.6)$$

umgeschrieben werden, wobei

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{pmatrix}, \quad \vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2 \cdot \varepsilon_{12} \\ 2 \cdot \varepsilon_{13} \\ 2 \cdot \varepsilon_{23} \end{pmatrix}, \quad \overset{\leftrightarrow}{S} = \overset{\leftrightarrow}{C}^{-1} \quad (2.7)$$

gilt. In kubischen Systemen haben $\overset{\leftrightarrow}{C}$ und $\overset{\leftrightarrow}{S}$ folgende Form:

$$\overset{\leftrightarrow}{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix}, \quad \overset{\leftrightarrow}{S} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind die Literaturwerte ihrer elastischen Konstanten im Anhang A.3 aufgelistet.

2.4.2 Bestimmung des Dehnungs- und Spannungstensors über Röntgenbeugung

Zur Bestimmung des Dehnungszustands eines Kristalls müssen die Netzebenenabstände $d_{\varphi\chi}$ verschiedener Netzebenen in unterschiedlichen Probenrichtungen \vec{x}_3 bestimmt

werden. Dabei stellen der Azimutalwinkel φ und der Polarwinkel χ die Kugelkoordinaten des in Abbildung 2.25 (b) dargestellten Koordinatensystems dar.

Bei dem hier verwendeten Messaufbau zur Röntgenbeugung kann der Probenhalter derart um φ und χ gedreht werden, dass beliebige Netzebenen in Diffraktionsstellung gebracht und ihre Abstände $d_{\varphi\chi}$ gemessen werden können. Vergleicht man diese nun mit den Netzebenenabständen d_{hkl} des ungedehnten Kristalls, so ergibt sich dessen Dehnung $\varepsilon_{\varphi\chi}$ in Richtung $\vec{x}_3 = (\varphi|\chi)$ über

$$\varepsilon_{\varphi\chi} = \frac{d_{\varphi\chi} - d_{hkl}}{d_{hkl}}. \quad (2.9)$$

Zur Bestimmung des Dehnungstensors $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}$ muss dieser zunächst über eine Drehmatrix (siehe Anhang A.4) bezüglich des Probenkoordinatensystems gedreht werden, so dass das dritte Diagonalelement ε'_{33} des transformierten Dehnungstensors $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}'$ in Richtung von $\varepsilon_{\varphi\chi}$ zeigt [Döl76] [Gse03]. Hieraus ergibt sich die Grundgleichung der röntgenographischen Dehnungsmessung:

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{33} = & (\cos^2 \varphi \cdot \sin^2 \chi) \cdot \varepsilon_{11} + (\sin^2 \varphi \cdot \sin^2 \chi) \cdot \varepsilon_{22} + (\cos^2 \chi) \cdot \varepsilon_{33} + \\ & (\sin \varphi \cdot \cos \varphi \cdot \sin^2 \chi) \cdot 2 \cdot \varepsilon_{12} + (\cos \varphi \cdot \sin \chi \cdot \cos \chi) \cdot 2 \cdot \varepsilon_{13} + \\ & (\sin \varphi \cdot \sin \chi \cdot \cos \chi) \cdot 2 \cdot \varepsilon_{23} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Bestimmt man nun die Dehnung des Kristallgitters an mindestens sechs unterschiedlichen Polen $(\varphi_i|\chi_i)$, so kann man die sechs unabhängigen Komponenten des Dehnungstensors $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}$ berechnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierzu für (111)-orientierte Diamantschichten θ - 2θ -Scans an vier $\{111\}$ und an drei $\{004\}$ Polen durchgeführt, während für (001)-orientierte Diamantschichten der (004) Reflex sowie vier $\{111\}$ und drei $\{311\}$ Reflexe verwendet wurden. Hieraus wurde der Dehnungstensor $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}$ im jeweiligen Probenkoordinatensystem (PKS) bestimmt. Für (001)-orientierte Schichten ist dieses mit $[100]$, $[010]$ und $[001]$ aus den gleichen Achsen aufgebaut wie das Kristallkoordinatensystem (KKS), während es bei (111)-orientiertem Material aus den $[11\bar{2}]$, $[\bar{1}10]$ und $[111]$ Richtungen gebildet wird.

Bei der Berechnung des Spannungstensors $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ ist nun zu beachten, dass der Tensor der elastischen Konstanten $\overset{\leftrightarrow}{C}$ im Kristallkoordinatensystem angegeben ist. Aus diesem Grund muss für die Bestimmung des Spannungszustands von (111) Diamant der im Probenkoordinatensystem bestimmte Dehnungstensor $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}_{\text{PKS}}$ mit Hilfe einer Rotationsmatrix in das Kristallkoordinatensystem rotiert werden. Mit diesem rotierten Tensor $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}_{\text{KKS}}$ kann nun nach Gleichung (2.6) der Spannungstensor $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{KKS}}$ berechnet werden, der anschließend wieder in das Probenkoordinatensystem rotiert werden kann woraus sich $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{\text{PKS}}$ ergibt. Die auf diese Weise bestimmten Spannungstensoren können anschließend

noch diagonalisiert werden, wodurch sich mit $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ die Tensoren ergeben, die im Folgenden für alle betrachteten Spannungszustände der (111)-orientierten Diamantschichten verwendet werden.

2.4.3 Thermische Spannungen

Beim Abkühlen eines Mehrschichtsystems von der Depositionstemperatur T_{Dep} auf die Messtemperatur T_{Mes} entstehen thermische Spannungen. Diese werden durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrats α_{S} und des dünnen aufgetragenen Films α_{F} verursacht. Dabei werden die Annahmen verwendet, dass das Substrat eine wesentlich höhere Dicke als die Schicht besitzt, so dass die resultierende Verbiegung des gesamten Systems in der Analyse vernachlässigt werden kann. Außerdem ist jegliche Form von plastischen Relaxationsprozessen während der Abkühlung auszuschließen. Die durch die thermischen Spannungen generierte Dehnung $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$ ist parallel zur Oberfläche und wird über

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \int_{T_{\text{Mes}}}^{T_{\text{Dep}}} (\alpha_{\text{F}}(T) - \alpha_{\text{S}}(T)) dT \quad (2.11)$$

berechnet. Die darin enthaltenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten weisen eine Temperaturabhängigkeit von

$$\alpha(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad (2.12)$$

auf, wobei die Werte der Koeffizienten a_0 , a_1 und a_2 für Silizium, YSZ, Iridium und Diamant in Tabelle A.5 des Anhangs aufgelistet sind.

Analysemethoden

3.1 Röntgenbeugung (XRD)

3.1.1 Grundlagen

Röntgenstrahlung hat eine Wellenlänge von 0,1 - 100 Å [Dem06] und liegt somit im Bereich der Netzebenenabstände von kristallinen Materialien. Aus diesem Grund ist sie hervorragend dazu geeignet, um Kristalle durch Beugungsexperimente zu untersuchen. Die Streuung der Röntgenstrahlung findet dabei an den Elektronen der Atome im Kristallgitter statt, wobei konstruktive Interferenz der gebeugten Wellen notwendig ist, um ein Signal zu detektieren. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich die Laue-Gleichung [Kop93]

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_{\text{aus}} - \vec{k}_{\text{ein}} = \vec{G}_{hkl} \quad , \quad (3.1)$$

bei der $\Delta \vec{k}$ die Differenz der Wellenvektoren der gebeugten \vec{k}_{aus} bzw. der einfallenden Röntgenstrahlung \vec{k}_{ein} darstellt und \vec{G}_{hkl} ein reziproker Gittervektor ist.

Die Darstellung der Laue-Gleichung im reziproken Raum erfolgt über die Ewald-konstruktion. Dabei betrachtet man einen ebenen Schnitt durch den reziproken Raum und legt die Spitze des Wellenvektors \vec{k}_{ein} des einfallenden Lichts auf einen reziproken Gitterpunkt. Der Fußpunkt des Vektors definiert den Ursprung des Gitters, um den ein Kreis mit dem Radius $\frac{2\pi}{\lambda} = |\vec{k}_{\text{ein}}|$ gezeichnet wird. Für jeden weiteren Gitterpunkt auf dem Kreis gilt, dass die Verbindungslinie zwischen ihm und der Spitze von \vec{k}_{ein} genau einen reziproken Gittervektor \vec{G}_{hkl} ergibt. Somit erfüllen diese Punkte die Beugungsbedingung und liefern die Richtungen möglicher Reflexe.

Das Äquivalent zur Laue-Gleichung im Realraum ist die Bragg-Gleichung. Hier wird angenommen, dass die Reflexion der Röntgenstrahlung an den einzelnen Gitternetzebenen stattfindet, wobei an einer einzelnen Ebene jeweils nur etwa 0,01 % der

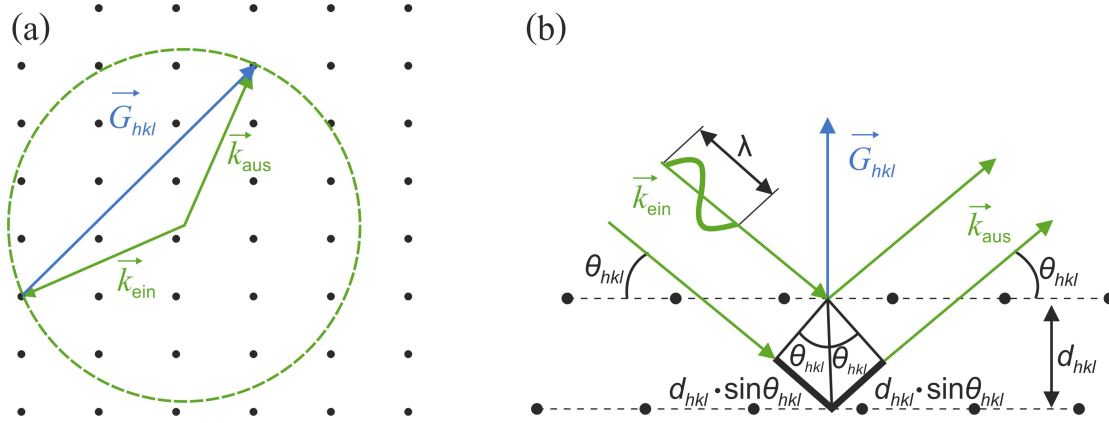


Abbildung 3.1: (a) Ewaldkonstruktion [Kop93] zur Veranschaulichung der Laue-Bedingung; (b) Schemazeichnung zur Herleitung der Bragg-Bedingung [Ash76].

Gesamtintensität reflektiert wird. Bedingung hierfür ist, dass ein reziproker Gittervektor \vec{G}_{hkl} , der senkrecht auf den Ebenen (hkl) steht, in der Diffraktionsebene liegt. Diese wird durch den einfallenden und den ausfallenden Strahl aufgespannt, wobei der Einfallswinkel θ_{hkl} gleich dem Ausfallswinkel ist. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn der Gangunterschied der einzelnen gebeugten Teilwellen gleich einem als Beugungsordnung bezeichnetem ganzzahligem Vielfachen n der Wellenlänge λ ist, womit

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (3.2)$$

gilt. In einem kubischen Gitter kann der Netzebenenabstand d_{hkl} , der zur Netzebevenschar mit den Millerschen Indizes (hkl) gehört, direkt über die Gitterkonstante a berechnet werden [Kle90]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.3)$$

Der Zusammenhang zwischen Laue- und Bragg-Gleichung ergibt sich dann aus trigonometrischen Überlegungen in Abbildung 3.1 sowie aus der Bedingung für konstruktive Interferenz und der Annahme elastischer Streuung:

$$|\vec{G}_{hkl}| = 2 \cdot |\vec{k}| \cdot \sin \theta_{hkl} = \frac{2\pi n}{d_{hkl}} \quad \text{und} \quad |\vec{k}_{\text{ein}}| = |\vec{k}_{\text{aus}}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.4)$$

Die deltaförmigen Gitterpunkte \vec{G}_{hkl} werden aufgrund von Mosaizität und Korngröße durch endliche Volumina ersetzt. Zusätzlich müssen bei der Auswertung von Messungen noch Faktoren wie die spektrale Linienbreite oder Defokalisation berücksichtigt werden, deren Einflüsse in [Pre95] und [Sch95] beschrieben sind.

Für die in dieser Arbeit untersuchten defektreichen Mosaikkristalle ist eine Betrachtung im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie ausreichend, bei der die

Mehrfachstreuung, also die Streuung bereits gestreuter Strahlung, komplett vernachlässigt wird. Diese muss erst bei der Analyse sehr perfekter Einkristalle berücksichtigt werden, um Fehler bei der Auswertung der Messergebnisse zu vermeiden. Ihr Einfluss wird durch die dynamische Beugungstheorie beschrieben, die in [War90] erläutert ist. Diese liefert außerdem eine Erklärung für das Auftreten von Primärextinktion, durch die die Intensität eines einfallenden Röntgenstrahls, der die Bragg-Bedingung erfüllt, in den ersten wenigen 10 μm reflektiert wird. Diese Strecke bezeichnet man als primäre Extinktionstiefe [War90]. Hieraus resultiert, dass für perfekte Einkristalle oder Mosaikkristalle, deren Mosaikblöcke größer als die primäre Extinktionstiefe sind, das Signal der gebeugten Röntgenstrahlung hauptsächlich aus den oberen Bereichen des Einkristalls bzw. der Einzelblöcke stammt.

Sind die gegeneinander verkippten Mosaikblöcke dagegen kleiner oder gleich der primären Extinktionstiefe, so findet sekundäre Extinktion statt. Hierbei streuen Mosaikblöcke, die im Bereich der Oberfläche liegen und die die Braggbedingung erfüllen, nur einen Teil der einfallenden Strahlung. Dadurch werden auch Mosaikblöcke tiefer im Kristallinneren von Intensität erreicht und liefern somit bei entsprechender Orientierung ebenfalls einen Beitrag zum gemessenen Signal [Fur09] [War90].

3.1.2 Experimenteller Aufbau

Für die Röntgenmessungen wurde in dieser Arbeit das in Abbildung 3.2 dargestellte 4-Kreis-Röntgendiffraktometer 3003 PTS-HR der Firma Seifert verwendet, das ein TS Goniometer besitzt und mit einer Kupferröntgenröhre bei einer Betriebsleistung von 1600 W arbeitet. Diese erzeugt sowohl Bremsstrahlung als auch die charakteristische Röntgenstrahlung von Kupfer, zu der auch das für die Messungen verwendete Cu K_α -Dublett bei 1,54051 Å [War90] gehört.

Das Gerät besitzt sowohl auf der Primär- als auch auf der Sekundärseite parabolische Röntgenspiegel, die auch Göbelspiegel genannt werden [Goe96]. Diese sind aus einem Multischichtsystem, bestehend aus Wolfram und Silizium, aufgebaut. Die beiden Materialien werden dabei abwechselnd in Schichtdicken von 1,5 - 10 nm aufgebracht, die so gewählt sind, dass ein Übergitter aus stark und schwach streuenden Materialien entsteht. Beim primärseitigen Röntgenspiegel ist an jeder Stelle die Bragg-Bedingung für die K_α -Linie erfüllt, so dass er für diese als Monochromator fungiert. Zusätzlich bündelt der Spiegel durch seine parabolische Form den Röntgenstrahl, wodurch die anfängliche Strahldivergenz von 3° auf $0,03^\circ$ reduziert wird. Durch diese Strahlgeometrie ist der Messaufbau gegen Fehler bei der Höhenjustage der Probe unempfindlich [Sch98] und ermöglicht eine Auflösung von etwa $0,06^\circ$ für θ - 2θ -Scans, in denen jeweils beide K_α -Linien enthalten sind. Die Länge des Linienfokus am Ort der Probe beträgt 15 mm, wobei dieser durch den Einbau einer Blende auf 1 mm reduziert werden kann, wodurch

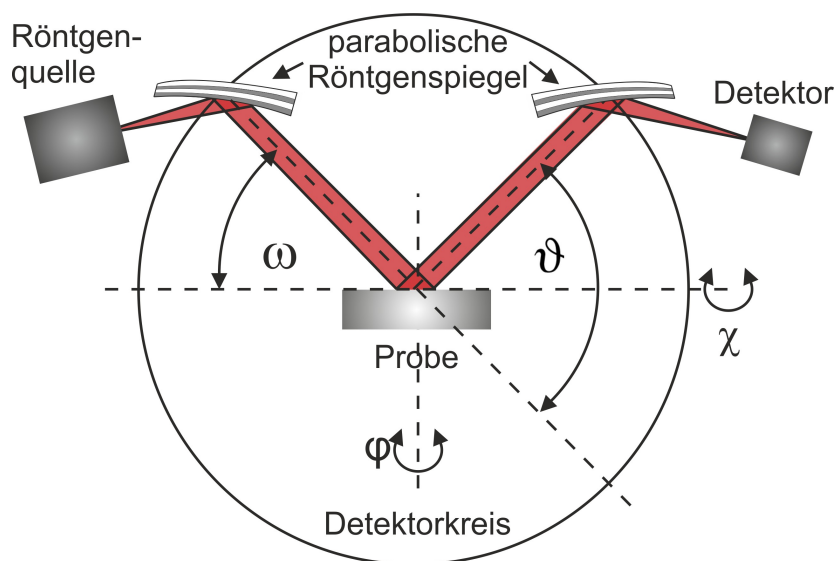


Abbildung 3.2: Vereinfachte Darstellung des Aufbaus des in dieser Arbeit verwendeten Röntgendiffraktometers 3003 PTS mit Parallelstrahlröntgenoptik (nach [Gse07]).

Messungen mit guter lateraler Auflösung ermöglicht werden.

Für die Durchführung der Messung kann die Probe über den φ -Kreis um ihre Oberflächennormale rotiert und mit dem χ -Kreis gegen diese verkippt werden. Auf diese Weise können beliebige Netzebenen, deren reziproke Gittervektoren \vec{G}_{hkl} im Halbraum über der Probenoberfläche liegen, in Diffraktionsstellung gebracht werden. Mit Hilfe der senkrecht auf der Diffraktionsebene stehenden Rotationsachsen des ω - und des θ -Kreises können außerdem die Probe und der Detektor relativ zum einfallenden Strahl justiert werden. Zusätzlich kann der Probenhalter in x- und y-Richtung verfahren werden, wodurch verschiedene Stellen auf der Oberfläche der Probe gemessen werden können.

Der von der Probe reflektierte Röntgenstrahl trifft auf den auf der Sekundärseite liegenden parabolischen Röntgenspiegel, der als Analysator mit einem Akzeptanzwinkel von $0,03^\circ$ dient und den Strahl auf den Detektor fokussiert.

3.1.3 Messmethoden

Mit Röntgenstrahlung können Netzebenenabstände und damit der Dehnungszustand eines Materials über die mit ihm verbundene Verschiebung des Glanzwinkels bei θ - 2θ -Scans bestimmt werden. Darüber hinaus ist es mit ihr möglich, die Textur eines Kristalls, also die Orientierungsverteilung der Kristallite einer Phase [Was62], zu bestimmen. Hierzu können einerseits sogenannte Polfiguren aufgenommen werden und andererseits über Rockingkurven und Azimutalscans die polare (Tilt) sowie die azimutale (Twist) Mosaikbreite gemessen werden. Außerdem ermöglicht die Röntgendiffraktometrie sowohl die Bestimmung der Probenverbiegung als auch die Messung der gegenseitigen

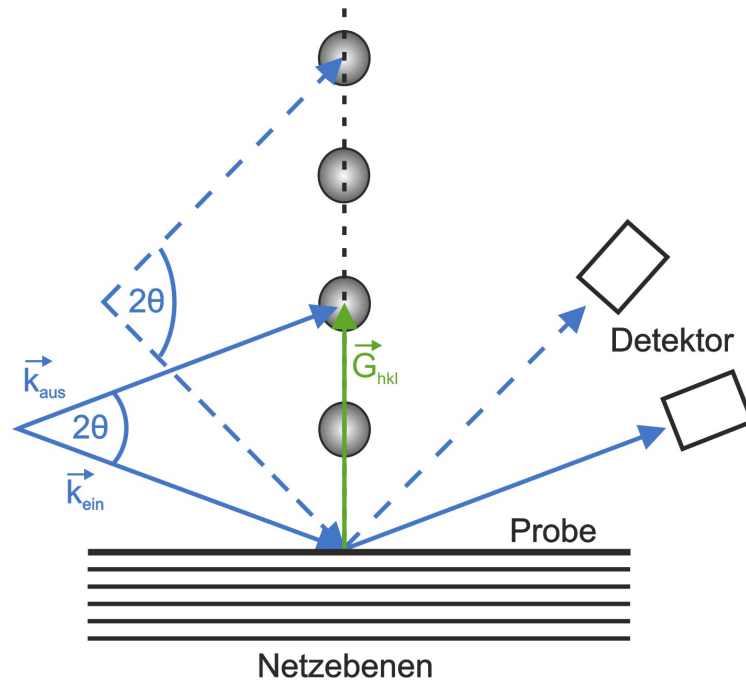


Abbildung 3.3: Ewaldkonstruktion bei einem θ - 2θ -Scan nach [Sav91].

Verkipfung der Kristallgitter für die einzelnen Schichten des Multischichtpakets, sowie die Absolutbestimmung des OA Winkels der Wachstumsoberfläche.

Bestimmung von Netzebenenabständen

Zur Bestimmung des Netzebenenabstands d_{hkl} einer Netzebenenschar muss zunächst der entsprechende reziproke Gittervektor \vec{G}_{hkl} mit Hilfe des φ - bzw. des χ -Kreises in die Diffraktionsebene gedreht bzw. gekippt werden. Anschließend wird, wie in Abbildung 3.3 dargestellt, ein θ - 2θ -Scan im Bereich des Glanzwinkels θ_{hkl} der Netzebene durchgeführt. Dabei wird die Probe über den ω -Kreis um den Winkel θ gedreht, während gleichzeitig der Detektor bei doppelter Winkelgeschwindigkeit um 2θ in gleicher Drehrichtung verfahren wird. Im reziproken Raum entspricht dieser Scan einer Bewegung auf einer Geraden, die parallel zu \vec{G}_{hkl} verläuft.

Dabei ergeben sich Röntgenreflexe für die Netzebenen, bei denen \vec{G}_{hkl} parallel zur Winkelhalbierenden bezüglich des einfallenden und ausfallenden Strahls liegt. Diese Peaks besitzen durch die Kristallitgröße in Richtung \vec{G}_{hkl} sowie durch Dehnungen des Kristallgitters eine endliche Halbwertsbreite. Mit Hilfe der Bragg-Gleichung (3.2) kann über den Glanzwinkel θ_{hkl} der Netzebenenabstand und anschließend aus Gleichung (2.9) die Dehnung in diese Richtung bestimmt werden.

Aufnahme von Polfiguren

Mit Hilfe einer Polfigur kann die Textur einer Schicht bestimmt werden. Für diese

Messung wird zunächst der ω -Kreis auf den Glanzwinkel θ_{hkl} einer gewünschten Netzebenenschar (hkl) eingestellt, während der θ -Kreis auf $2\theta_{hkl}$ verfahren wird. Anschließend wird die Probe schrittweise eine volle Umdrehung um die φ -Achse und in einem Bereich von $0-90^\circ$ um die χ -Achse rotiert. Dabei wird für jeden Winkel auf der χ -Achse ein vollständiger φ -Scan durchgeführt. Abbildung 3.4 zeigt schematisch ein Gitter des reziproken Raums zusammen mit der Ewaldkugel (lila). Punkte, die auf der Oberfläche dieser Kugel liegen, erfüllen die Bragg-Bedingung und liefern somit in der Messung eine Intensität. Daraus resultiert die Häufigkeitsverteilung (Poldichte) der zu den jeweiligen Netzebenenscharen (hkl) gehörenden Flächennormalen.

Eine Polfigur kann über eine stereographische Projektion in die Äquatorialebene dargestellt werden. Hierfür verwendet man den Einheitsvektor, der parallel zum reziproken Gittervektor \vec{G}_{hkl} einer Netzebenenschar (hkl) ist, und verbindet die Spitze dieses Einheitsvektors mit dem Südpol der Einheitskugel. Der Schnittpunkt der Verbindungslinie mit der Äquatorialebene entspricht der stereographischen Projektion der entsprechenden Netzebenen. Die experimentell bestimmten Winkel φ und χ sowie die Punkte, die in der Äquatorialebene bei den Polarkoordinaten $(r_{\text{Stereo}}|\varphi_{\text{Stereo}})$ liegen, lassen sich über

$$r_{\text{Stereo}} = \tan\left(\frac{\chi}{2}\right) \quad \text{bzw.} \quad \varphi_{\text{Stereo}} = \varphi \quad (3.5)$$

darstellen.

Speziell in der Heteroepitaxie finden Polfiguren häufig Anwendung, um die Epitaxiebeziehung zwischen Schicht und Substrat zu bestimmen. Hierzu werden von beiden entsprechende Polfiguren gemessen und die sich ergebenden Orientierungen miteinander verglichen. Eine quantitative Bestimmung von Intensitätsverhältnissen oder der Mosaizität verschiedener Schichten ist über eine Polfigur nicht möglich, da aufgrund der beschränkten Messzeit die zu wählende Schrittweite meist zu groß ist. Für derartige Messungen sind kleinere Schrittweiten und die mit ihnen verbundenen höheren Auflösungen nötig, die bei φ - bzw. ω -Scans um ein Maximum der Poldichte erreicht werden können.

Rockingkurve (ω -Scan)

Der als polare Texturbreite bezeichnete Tilt entsteht durch die Verkipfung der Kristallite gegen die Probennormale. Er kann über eine Rockingkurve (ω -Scan) bestimmt werden, für deren Aufnahme bei einem fest eingestellten Detektorwinkel $\theta = 2\theta_{hkl}$ die Probe um die ω -Achse gedreht und winkelabhängig vermessen wird. Sind die Kristallite isotrop gegen die Probennormale verkippt, so wird die hieraus resultierende Halbwertsbreite $\Delta\omega$ für $\chi = 0^\circ$ als Tilt bezeichnet. Im Falle von OA Proben liegt keine isotrope Verkipfung gegen die Probennormale vor. Aus diesem Grund muss der OA Winkel hier zunächst durch eine entsprechende Einstellung des χ -Kreises ausgeglichen werden,

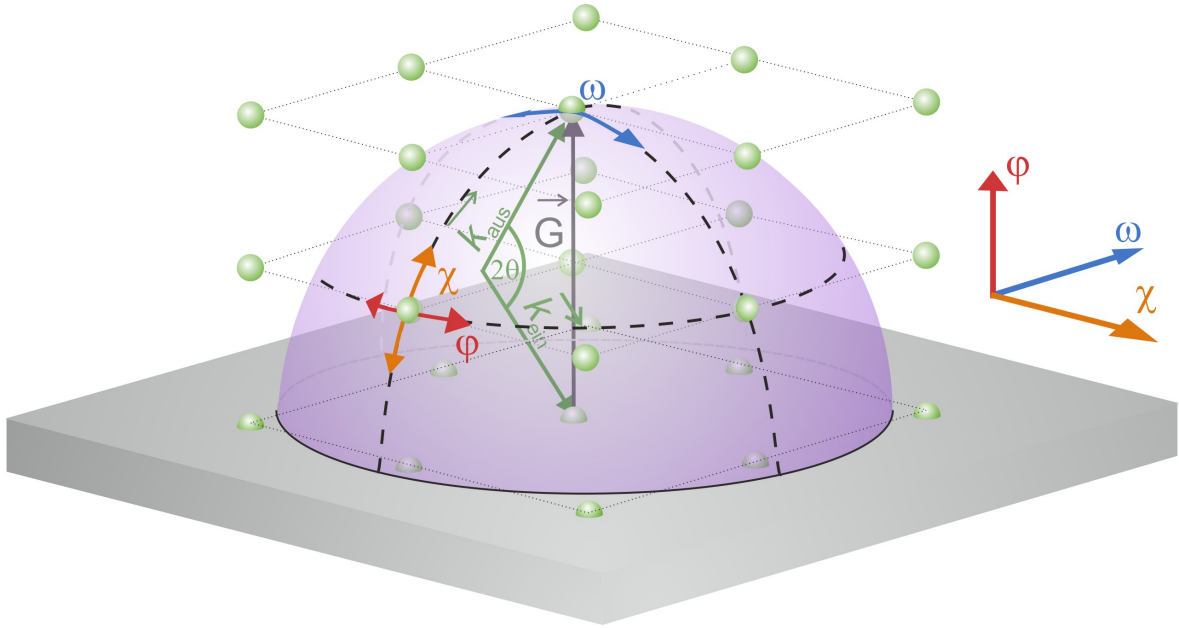


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung zur Messung einer Polfigur mit den Scanrichtungen und Drehachsen für ω - ϕ - und χ -Scan. Die Schnittpunkte der in lila dargestellten Ewaldkugel für einen festen Wert $\theta = 2\theta_{hkl}$ mit dem reziproken Gitter liefern in der Messung Intensität.

so dass die niedrig indizierte Kristallebene, die der Oberfläche am nächsten ist, in Diffraktionsstellung gebracht wird.

Azimutalscan (ϕ -Scan)

Mit Hilfe eines ϕ -Scans lässt sich die azimutale Texturbreite einer Probe, die aus der Verdrehung (Twist) der Kristallite um die Probenormale resultiert, bestimmen. Hierzu bringt man einen (hkl) -Reflex, der möglichst weit in der Äquatorialebene liegt, in Diffraktionsstellung und führt um diesen einen ϕ -Scan durch.

Liegt eine isotrope Verkipfung der Kristallite gegen die Probenormale vor, so verbreitert diese ebenfalls den ϕ -Scan [Heß95]. Nimmt man nun an, dass die Verteilungsprofile gaußförmig sind und dass außerdem die Verdrehung und die Verkipfung der Kristallite nicht voneinander abhängen, kann über

$$\Delta\varphi_{\text{kor}} = \sqrt{\Delta\varphi^2 - (M(\chi) \cdot \Delta\omega)^2} \quad (3.6)$$

eine korrigierte Halbwertsbreite $\Delta\varphi_{\text{kor}}$ berechnet werden. Der vom Winkel χ abhängige Parameter M nimmt für $\chi = 54,74$ bzw. $\chi = 70,5$ die Werte 0,71 bzw. 0,35 an, wobei diese Winkel bei (111)-orientiertem kubischem Material dem Polarwinkel der $\{004\}$ - bzw. der anderen drei $\{111\}$ -Reflexe entsprechen. Dabei ist Gleichung 3.6 eine gute Näherung für kleine Mosaikbreiten von $\Delta\varphi < 10^\circ$ [Heß95].

Bestimmung absoluter OA Winkel

Die Bestimmung der absoluten OA Winkel des verwendeten Schichtsystems wurde für jeden verwendeten Substratwafer individuell durchgeführt. Dazu wurde zunächst aus einem nur schlecht mit Diamant nukleierten Bereich des Wafers ein quadratisches Stück mit einer Kantenlänge von etwa 2 cm herausgeschnitten. Anschließend wurde an diesem der absolute OA Winkel des Siliziums über die Methode der Halbabschattung gemessen. Bei dieser wird zunächst sowohl der ω - als auch der θ -Kreis auf 0° eingestellt und dann das herausgeschnittene Waferstück so im Röntgenstrahl platziert, dass nur etwa die Hälfte von dessen Intensität auf den Detektor trifft. In dieser Konfiguration ist es mit Hilfe eines speziellen Goniometerkopfes und einer Intensitätsoptimierung möglich, das Waferstück perfekt parallel zum Röntgenstrahl auszurichten.

Über den φ -Kreis wird die Probe daraufhin so rotiert, dass die projizierte OA Richtung in der Diffraktionsebene liegt, während die χ -Achse auf 0° eingestellt wird. Der ω - und der θ -Kreis werden auf den Winkel θ_{hkl} bzw. $2\theta_{hkl}$ gefahren, wobei θ_{hkl} zu der niedrig indizierten Netzebene, die am wenigsten gegen die Oberfläche verkippt ist, gehört. Führt man daraufhin einen ω -Scan durch, so liefert die Differenz zwischen der Position des Maximums dieses Scans und dem Winkel θ_{hkl} den absoluten OA Winkel der Schicht. Die auf diese Art bestimmte OA Verkipfung der Siliziumschicht wurde für die einzelnen Proben, die aus dem entsprechenden Wafer geschnitten wurden, als Referenz verwendet, da diese aufgrund ihrer kleinen Kantenlänge von ca. 5 mm nur unzureichend parallel zum Strahl ausgerichtet werden können. Mit Hilfe dieser Technik konnten über ω -Scans der Silizium- und der Diamantschicht die absoluten OA Winkel der Diamantproben bestimmt werden.

3.2 Neutronenbeugung

Neutronen können wie Röntgenstrahlung eingesetzt werden, um Diffraktions-, Streu- und Radiographieexperimente durchzuführen. Wie bereits in Abbildung 2.3 dargestellt, zeigen die kohärenten Streulängen zahlreicher Elemente für Röntgenstrahlen und Neutronen ein komplementäres Verhalten, wodurch die beiden Methoden eine gute Ergänzung zueinander darstellen können. Die Neutronenuntersuchungen an Diamantkristallen wurden im Rahmen dieser Arbeit am ILL in Grenoble am Messaufbau T13 C durchgeführt, dessen prinzipieller Aufbau in Abbildung 3.5 dargestellt ist. Der einfallende Neutronenstrahl trifft dort zunächst auf einen perfekten Germaniumkristall, der als Monochromator dient, und mit Hilfe von dessen (113) Reflex Neutronen der Wellenlänge $\lambda = 1,705 \text{ \AA}$ selektiert werden können. Anschließend trifft der Strahl, dessen Querschnittsfläche durch den Einsatz horizontaler und vertikaler Blenden verkleinert werden kann, auf die auf einem rotierbaren Halter befestigte Probe und wird von dort

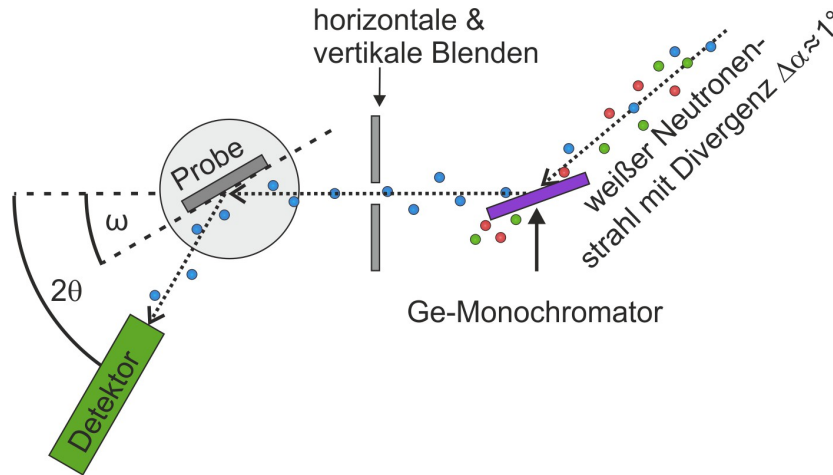


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Neutronendiffraktometers am ILL. Die verwendete Messwellenlänge betrug $1,705 \text{ \AA}$ bei einer Winkelauflösung von $0,01^\circ$. Die horizontalen und vertikalen Blenden wurden zur Bestimmung von Absolutwerten der Neutronenreflektivität benötigt.

zum Detektor reflektiert.

Ziel der durchgeführten Messungen war es zum einen, die Mosaikbreite verschiedener Diamantkristalle mit Hilfe von Neutronen zu ermitteln und diese mit den aus der Röntgenbeugung gewonnenen Werten zu vergleichen. Zum anderen sollten die Absolutwerte der Neutronenreflektivität bestimmt und den theoretischen Werten gegenübergestellt werden. Für die Bestimmung dieser Absolutwerte ist eine Rockingkurve der jeweiligen Diamantschicht zu messen, für die der Strahldurchmesser soweit verkleinert werden muss, dass der Messfleck nur die zu analysierende Probe trifft. Außerdem muss bei sonst identischem Messaufbau der Detektorwinkel auf $2\theta = 0^\circ$ gestellt werden, um ohne eingebaute Probe den auf den Detektor treffenden Neutronenfluss I_0 bestimmen zu können. Durch die Normierung der aufgenommenen Rockingkurven auf diesen Wert kann die Reflektionskurve berechnet werden. Die aus dem Maximum dieser Kurve bestimmte absolute Peakreflektivität \tilde{r}_p und die aus ihrer Halbwertsbreite abgeleitete Neutronen-Mosaikbreite sind die entscheidenden Gütezahlen der Diamantkristalle, die für den Einsatz als Neutronenmonochromatormaterial ausschlaggebend sind.

3.3 Ramanspektroskopie

Grundlage der Ramanspektroskopie ist die inelastische Streuung von Licht an Materie, bei der elementare Anregungen wie Phononen erzeugt oder vernichtet werden. Diese Vorgänge werden als Stokes- bzw. Antistokes-Streuung bezeichnet. In der klassischen Betrachtung des Ramaneffekts wird durch das elektrische Feld \vec{E} des einfallenden Lichts

der Frequenz ω nach

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (3.7)$$

eine Polarisierung \vec{P} im Festkörper erzeugt. Diese wirkt wieder als Ursprung von elektromagnetischer Strahlung, wobei die Suszeptibilität χ die Reaktion des Festkörpers auf das elektrische Feld beschreibt. Da sie mit den Frequenzen ω' der elementaren Anregungen (z.B. der Phononen) moduliert ist, ist sie zeitlich nicht konstant und kann in Gleichung (3.7) über eine Taylorentwicklung dargestellt werden. Aus dieser ergibt sich, dass in der Polarisierung \vec{P} und damit auch im gestreuten Licht sowohl die Differenz $(\omega - \omega')$ als auch die Summe $(\omega + \omega')$ aus der Frequenz des eingestrahlten Lichts ω und der elementaren Anregungen ω' auftaucht. Die dabei beschriebenen Frequenzverschiebungen können der Stokes- bzw. Antistokes-Streuung zugeordnet und mit Hilfe eines geeigneten Spektrometers gemessen werden. Über die Position und Breite der Ramanlinie können Aussagen über den Dehnungszustand sowie über die kristalline Phase des untersuchten Materials getroffen werden. Für eine genaue Herleitung der beschriebenen Zusammenhänge wird auf die Literatur [Yu10] verwiesen.

Die Ramanmessungen dieser Arbeit wurden mit dem Triple-Ramanspektrometer T64000 der Firma Horiba Jobin Yvon durchgeführt. In seinem Hochauflösungsmodus erreicht es durch die Verwendung eines 1800 mm^{-1} Liniengitters eine spektrale Auflösung von $\leq 0,5 \text{ cm}^{-1}$ und ermöglicht unter Verwendung von Kalibrierlinien eine Absolutgenauigkeit von $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Bei allen Ramanmessungen wurde für die Anregung ein Argonionenlaser mit der Wellenlänge $\lambda = 514,53 \text{ nm}$ verwendet. Zusätzlich wurde jeweils eine Plasmalinie eines He-Ne-Lasers zusammen mit dem Messsignal eingekoppelt und das aufgenommene Spektrum mit ihrer Hilfe wellenlängenkalibriert. Der verwendete Aufbau ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. Die Verwendung eines Mikroskops mit einem 100-fach vergrößernden Objektiv ermöglicht Mikro-Ramanmessungen mit einer lateralen Auflösung $< 1 \text{ }\mu\text{m}$, während die konfokale Optik tiefenaufgelöste Messungen mit einer z-Auflösung von ca. $2 \text{ }\mu\text{m}$ (in Luft mit $n \approx 1$) erlaubt. Aufgrund der Brechung des Laserlichts an der Diamantoberfläche ist der Strahlengang in der Probe gegenüber dem in Luft etwa um den Faktor des Brechungsindex von Diamant $n_{\text{Dia}} = 2,41$ [Yod94] gestreckt (paraxiale Näherung). Das gleiche Gerät wurde mit einem 600 mm^{-1} Liniengitter im single mode für die Aufnahmen von Photolumineszenzspektren verwendet.

3.3.1 Spannungsanalyse mittels Mikro-Ramanspektroskopie

Während mit Hilfe der in Kapitel 3.1 dargestellten Röntgenbeugung die Makrospannungen eines Systems sehr genau bestimmt werden können, ist die Mikro-Ramanspektroskopie sehr gut geeignet, um Mikrospannungen innerhalb einer Diamantschicht zu messen. Durch die kleinen Probenbereiche von ca. $1 \text{ }\mu\text{m}^3$, die bei einer Messung unter-

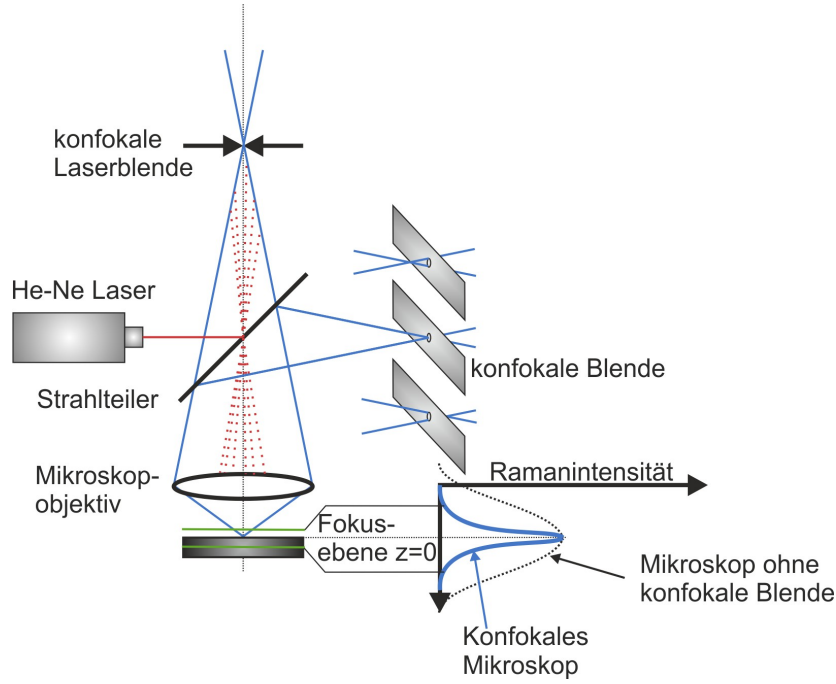


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des konfokalen Messaufbaus am Mikro-Ramanspektrometer nach [Ger97]. Die seitlich eingekoppelten Plasmalinien des He-Ne Lasers werden am Strahlteiler diffus gestreut und gelangen nur zu kleinen Teilen ins Spektrometer.

sucht werden, können lokale Verspannungen mit hoher Ortsauflösung gemessen werden. Grundlage hierfür ist, dass die Dehnung des Diamantgitters eine Veränderung von dessen Eigenschwingungen und damit eine Verschiebung $\Delta\omega$ des Ramanpeaks zur Folge hat. Die Größe dieser zusätzlichen Frequenzverschiebung ist von der Stärke und Art der Dehnung abhängig und kann nach [Gan70] über die sogenannte Säkulargleichung

$$\begin{pmatrix} p\varepsilon_{xx} + q(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - \lambda & 2r\varepsilon_{xy} & 2r\varepsilon_{xz} \\ 2r\varepsilon_{xy} & p\varepsilon_{yy} + q(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}) - \lambda & 2r\varepsilon_{yz} \\ 2r\varepsilon_{xz} & 2r\varepsilon_{yz} & p\varepsilon_{zz} + q(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) - \lambda \end{pmatrix} = 0 \quad (3.8)$$

berechnet werden. Dabei sind p , q und r Deformationpotential-Konstanten des Materials und ε_{ij} die Komponenten des Dehnungstensors $\vec{\varepsilon}$. Im speziellen Fall von Diamant kommt es bei einer Dehnung zusätzlich zu einer Reduzierung der Symmetrie des Gitters, wodurch die Entartung der optischen Phononen im Zentrum der Brillouinzone teilweise oder vollständig aufgehoben sein kann. Die zu diesen optischen Phononen gehörende Verschiebung des Ramanpeaks kann nach Lösung des Eigenwertproblems in Gleichung (3.8) über

$$\lambda_i = \omega_i^2 - \tilde{\omega}^2 \quad \text{bzw.} \quad \Delta\omega_i = \omega_i - \tilde{\omega} \approx \frac{\lambda_i}{2\tilde{\omega}} \quad (3.9)$$

bestimmt werden. Dabei sind ω_i und $\tilde{\omega}$ die Phononenfrequenzen mit und ohne den Einfluss von Verspannungen, während $\Delta\omega_i$ für die durch die Dehnung verursachte Änderung der Ramanverschiebung der einzelnen Phononen steht [Gan70].

Zur Bestimmung der Intensität I_s der rückgestreuten Strahlung werden sowohl die Polarisation $\vec{P}(\vec{r}, t)$, die durch das einfallende Licht im Festkörper erzeugt wird, als auch die über ein Phonon angeregten Atomauslenkungen $\vec{Q}(\vec{r}, t)$ benötigt. Aus diesen Betrachtungen resultiert nach [Yu10], dass I_s über

$$I_s \propto |\vec{e}_i \cdot \overset{\leftrightarrow}{R} \cdot \vec{e}_s|^2 \quad (3.10)$$

von der Polarisationsrichtung des einfallenden (\hat{e}_i) bzw. des ausfallenden (\hat{e}_s) Lichts sowie vom Ramantensor $\overset{\leftrightarrow}{R}$ abhängt. Bei diesem handelt es sich um einen Tensor zweiter Ordnung, der über die von einem Phonon verursachte Auslenkung \vec{Q} eines betrachteten Atoms durch

$$\overset{\leftrightarrow}{R} = \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}_0} \hat{Q}(\tilde{\omega}) \quad (3.11)$$

berechnet werden kann. Dabei ist \hat{Q} der Einheitsvektor parallel zur mit dem Phonon verbundenen Auslenkung der Atome.

Aufgrund der hohen Symmetrie des Diamantgitters hat der Ramantensor $\overset{\leftrightarrow}{R}$ nur eine linear unabhängige Komponente, die ungleich 0 ist. Diese hängt von der Auslenkung der Atome ab und wird im Folgenden als d bezeichnet. Für Phononen, die in x-, y- bzw. z-Richtung polarisiert sind, lassen sich entsprechende Ramantensoren $\overset{\leftrightarrow}{R}(X)$, $\overset{\leftrightarrow}{R}(Y)$ bzw. $\overset{\leftrightarrow}{R}(Z)$ definieren, die in Gleichung (3.12) dargestellt sind.

$$\overset{\leftrightarrow}{R}(X) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}; \quad \overset{\leftrightarrow}{R}(Y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \overset{\leftrightarrow}{R}(Z) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

Anhand dieser Tensoren können nun die Auswahlregeln für die Ramanstreuung abgeleitet werden, die stark von der verwendeten Streugeometrie abhängen. Diese wird durch die sogenannte Porto Notation [Yu10]

$$\vec{k}_i(\vec{e}_i, \vec{e}_s) \vec{k}_s \quad (3.13)$$

dargestellt, bei der die Vektoren \vec{k}_i und \vec{k}_s die Richtungen des einfallenden bzw. gestreuten Lichts angeben, während \vec{e}_i und \vec{e}_s die Polarisierungen der einfallenden bzw. gestreuten Photonen beschreiben.

Die in Gleichung (3.12) gezeigten Ramantensoren gelten unter anderem im Falle eines hydrostatischen Drucks oder bei uniaxialen bzw. biaxialen Spannungszuständen, bei denen jeweils die Hauptachsen der zugehörigen Dehnungstensoren entlang der $\langle 100 \rangle$ Richtungen liegen [Kae97a]. Dies ändert sich jedoch, wenn beispielsweise die

Verspannung auf einer (111) Ebene betrachtet wird. In diesem Fall sind im Zuge der Lösung des Eigenwertproblems in Gleichung (3.8) neue Eigenvektoren des Systems zu bestimmen, aus denen neue Ramantensoren $\overset{\leftrightarrow}{R}'$ über eine Linearkombination aus den ursprünglichen Ramantensoren $\overset{\leftrightarrow}{R}$ berechnet werden müssen. Dabei entsprechen die verwendeten Koeffizienten denen, die benötigt werden, um die neuen Eigenvektoren \vec{e}'_j als Linearkombination der alten Eigenvektoren \vec{e}_j darzustellen [DW96].

Auf diese Weise ergeben sich für die Betrachtung der (111) Ebene mit den Eigenvektoren

$$\vec{e}'_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -2 \end{pmatrix} \quad \vec{e}'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{e}'_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

die neuen Ramantensoren

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{R}(X') &= \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 0 & -2d & d \\ -2d & 0 & d \\ d & d & 0 \end{pmatrix}; & \overset{\leftrightarrow}{R}(Y') &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & -d \\ d & -d & 0 \end{pmatrix}; \\ \overset{\leftrightarrow}{R}(Z') &= \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 0 & d & d \\ d & 0 & d \\ d & d & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

die man zusammen mit den entsprechenden Einheitsvektoren für die Polarisierung des einfallenden und des gestreuten Lichts in Gleichung (3.10) einsetzen kann. Auf diese Weise ist es möglich, Vorhersagen über die Intensitäten der zu den einzelnen Phononen gehörenden Ramansignale zu treffen.

3.4 Rasterelektronenmikroskopie SEM

Mit der Rasterelektronenmikroskopie (**Scanning Electron Microscopy**, SEM) können Oberflächenstrukturen untersucht und abgebildet werden. Durch die Verwendung von Elektronen im keV Bereich können dabei mehr als 10^5 -fache Vergrößerungen erreicht werden. Damit zeigt das SEM eine deutlich detailreichere Bildgebung als Lichtmikroskope, deren etwa 1000-fache Vergrößerung durch die Wellenlänge des sichtbaren Lichts eingeschränkt ist.

Das in dieser Arbeit verwendete Mikroskop DSM 982 Gemini der Firma LEO liefert eine hohe Punktauflösung von 1,5 nm [Zei90]. Dabei werden die Elektronen von einer aus W/ZrO bestehenden Schottky-Feldemissionskathode emittiert und durch eine Beschleunigungsspannung auf Energien von 1-30 keV gebracht. Dieser Elektronenstrahl wird mit Hilfe von magnetischen und elektrostatischen Linsen fein fokussiert und durch Ablenkspulen so über die Probe bewegt, dass diese abgerastert werden kann.

Der größte Teil der rückgestreuten Elektronen stammt von den sogenannten Sekundärelektronen, die durch Stoßkaskaden erzeugt werden und aufgrund ihrer niedrigen Energie von wenigen eV aus oberflächennahen Schichten stammen [Lüt01]. Da sie dadurch eine hohe Oberflächensensitivität und ein gutes Signal-Rausch Verhältnis aufweisen wurde in dieser Arbeit nur das Signal dieser Sekundärelektronen für die Bildgebung verwendet. Durch diese Sensitivität wird das gemessene Signal stark von der Topographie der Oberfläche beeinflusst. Bereiche auf der Probe, die nicht direkt vom Detektor einsehbar sind, erzeugen durch den sogenannten Schatteneffekt dunklere Kontraste. Strukturen, die gegen den Elektronenstrahl geneigt sind, erzeugen dagegen hellere Stellen, wobei der Kontrast mit steigendem Neigungswinkel anwächst. Kanten und Spitzen werden ebenfalls heller dargestellt, da es hier zu einer erhöhten Emission von Sekundärelektronen kommt.

Das verwendete DSM 982 Gemini ist mit zwei Detektoren für Sekundärelektronen ausgestattet. Der seitlich angebrachte SE-Detektor ist laut Herstellerangaben besonders empfindlich auf Topographiekontraste, während der IL Detektor, der sich axial über der Probe befindet, besonders auf Unterschiede in der Austrittsarbeit reagiert. Die von den beiden Detektoren stammenden Signale können für die Messung elektronisch in beliebigem Verhältnis gemischt werden. Das resultierende Signal wird dann durch einen Rastergenerator auf einem Bildschirm in Graustufen umgewandelt.

3.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (**A**tomic **F**orce **M**icroscopy, AFM) ermöglicht die Untersuchung der Topographie von leitenden und nichtleitenden Proben [Bin86]. Dabei reicht die mögliche Auflösung sowohl lateral als auch senkrecht zur Oberfläche bis in den atomaren Bereich [Gie01]. Das in dieser Arbeit verwendete Rasterkraftmikroskop Autoprobe CP-Research der Firma ThermoMicroscopes ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

Die Messung erfolgt über eine sehr feine Spitze, deren Radius wenige 10 nm beträgt und die an einer Feder mit der Form eines dünnen Balkens, dem sogenannten Cantilever, befestigt ist. Sie kann mit Hilfe von piezoelektrischen Kristallen über die Probenoberfläche gerastert werden. Dabei wirkt die Oberfläche eine Kraft auf die Spitze aus, durch die es zu einer elastischen Verbiegung des Cantilevers kommt. Diese Auslenkung wird mit einer Vierquadranten-Photodiode registriert, auf die ein Laserstrahl von der Rückseite des Cantilevers aus reflektiert wird.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Nicht-Kontakt-Modus wird die Spitze zu einer erzwungenen Schwingung mit einer Amplitude von wenigen Nanometern angeregt. Deren Frequenz f liegt leicht über der Resonanzfrequenz f_0 der Cantileverspitze in ungestörtem Zustand, die etwa 250 kHz beträgt. Am unteren Umkehrpunkt der Schwingung

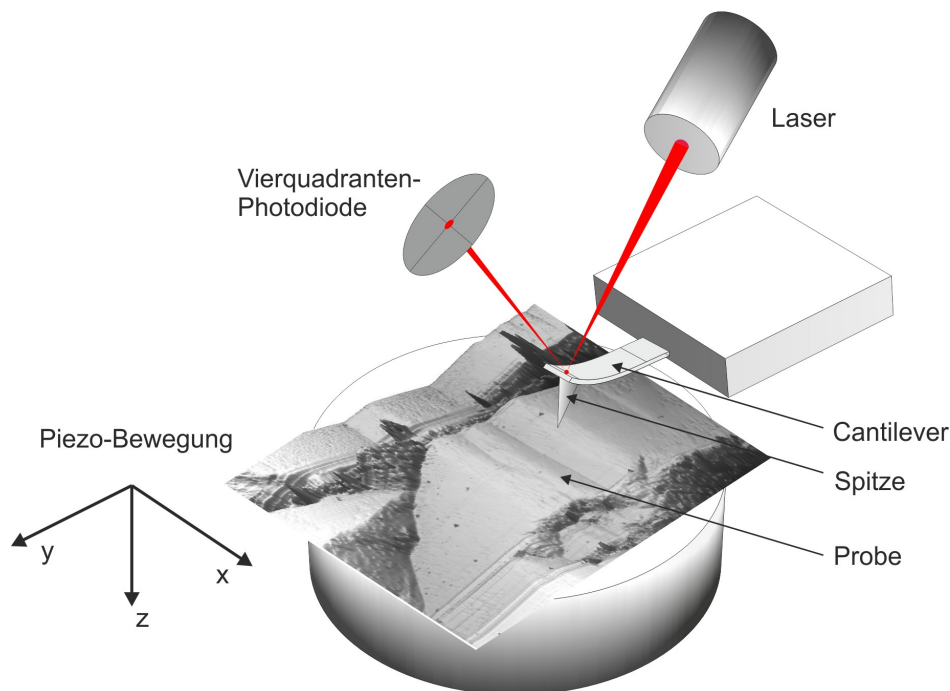


Abbildung 3.7: Messprinzip beim verwendeten Rasterkraftmikroskop. Über die Reflektion des Lasers von der Rückseite des Cantilevers können dessen Amplitude und Frequenz bestimmt werden. Bei der Messung wird der Cantilever mit Hilfe von drei Piezokristallen über die Probe gerastert.

beträgt der Abstand zwischen Spitze und Probe nur noch einige Angström [Gie02], so dass in diesem Bereich attraktive van-der-Waals-Kräfte wirken. Diese verringern die Resonanzfrequenz der Spitze, wobei die damit verbundene Verringerung der Schwingungsamplitude durch die kleine Differenz zwischen f und f_0 besonders groß ist. Über eine automatische Nachregelung der Piezoelemente in z-Richtung ist es möglich, die Amplitude konstant zu halten und somit die Höheninformation der Probe aus der Auslenkung des Piezos zu gewinnen. Diese kann in Form eines Falschfarbendiagramms oder eines dreidimensionalen Graphen dargestellt werden.

3.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

TEM ist eine der aussagekräftigsten Messmethoden, um die innere Struktur organischer und anorganischer Materialien mit höchster Auflösung zu untersuchen. Insbesondere können mit ihr unterschiedliche Phasen, Gitterabstände, Grenzflächen und Defekte mit unübertroffener Präzision untersucht werden. Die hierfür notwendigen hochenergetischen Elektronen treten bei dem in dieser Arbeit verwendeten JEOL 2100F Mikroskop aus einem ZrO/W Filament aus und werden über eine Beschleunigungsspannung auf eine Maximalenergie von 200 keV gebracht. Aus einer relativistischen Impulsbetrachtung

ergibt sich dabei für die Elektronen eine Wellenlänge im Bereich von 10^{-2} Å, durch die eine sehr hohe Auflösung im atomaren Bereich erzielt werden kann. Die Elektronen werden mit Hilfe eines Kondensorlinsensystems auf die Probe kollimiert, wobei der Strahldurchmesser auf wenige nm reduziert werden kann.

Um TEM Messungen zu ermöglichen, muss der zu untersuchende Bereich in einem ersten Schritt auf Schichtdicken von 10 nm - 1000 nm gedünnt werden, in dem er für die einfallenden Elektronen transparent ist. Um Schichtdicken dieser Größenordnung für Diamantproben zu erreichen, sind aufgrund der extremen Härte und Sprödigkeit des Materials bei der Probenpräparation verschiedene Modifikation zu sonst gängigen Verfahren notwendig. Aus diesem Grund wurde zunächst statt einer standardmäßig genutzten Drahtsäge ein Nd:YAG Laser verwendet, um die Probe in Teile von geeigneter Größe zu zerschneiden. Anschließend wurden diese Probenstücke mit Hilfe eines aus polykristallinem Diamant bestehenden Muldenschleifgeräts feinmechanisch auf Dicken von 10 - 20 µm abgeschliffen. Zum Schluss wurden sie mit einem Argon-Ionenstrahl solange gedünnt, bis in ihnen ein Loch entsteht, an dessen Rändern sich Probenbereiche mit geeigneten Dicken bilden. Im Vergleich zu der sonst verwendeten Präparation von TEM Lamellen über fokussierte Ionenstrahlen (engl. FIB von **F**ocused **I**on **B**eam) entstehen durch diese Technik deutlich größere elektronentransparente Bereiche, wodurch eine erhöhte statistische Relevanz der gewonnenen Ergebnisse erreicht wird.

Mit dem Transmissionselektronenmikroskop können auf verschiedene Arten Bilder erzeugt werden. Beim sogenannten Hellfeld liefern nur ungebeugte Elektronen ein Signal, so dass Bereiche der Probe, in denen Elektronen stark gebeugt, werden dunkel erscheinen. Beim Dunkelfeld dagegen werden nur die gebeugten Elektronen detektiert, wodurch Bereiche starker Beugung hier hell erscheinen.

Aufgrund der starken Verzerrung, die Versetzungen lokal im Bereich ihrer Versetzungslinien im Kristall erzeugen, kann mit Hilfe dieser Methoden ihre Propagation durch eine Schicht sehr gut verfolgt werden. Dabei kann durch das Betrachten der Querschnittsfläche (cross-section) einer Probe insbesondere der Verlauf in verschiedenen Wachstumsphasen sehr gut beobachtet werden. Speziell bei Dunkelfeldaufnahmen mit schwach angeregtem Strahl (engl. WBDF von **W**eaK **B**eam **D**ark **F**ield) kann der Kontrast für die Beobachtung von Versetzungen durch leichtes Verkippen der Probe gegenüber der exakten Zonenachse erhöht werden.

Im sogenannten Hochauflösungsmodus beruht die Bildgebung auf einem Phasenkontrast, der durch die Interferenz zwischen vorwärts gestreuten Elektronen und gebeugten Elektronenwellen erzeugt wird. Hierfür werden Elektronen mit der kleinstmöglichen Wellenlänge eingesetzt, um Bilder mit atomarer Auflösung zu erzeugen. Diese können beispielsweise dazu verwendet werden, um den Burgersvektor einer Versetzung durch einen Burgersumlauf um den Versetzungskern zu bestimmen.

Eine weitere wichtige Technik beim TEM ist die Feinbereichsbeugung (engl. SAD

von **Selective Area Diffraction**), mit deren Hilfe die kristallographische Orientierung einer Aufnahme bestimmt werden kann. Dabei wird eine einkristalline Probe so orientiert, dass zwei linear unabhängige Vektoren ihres reziproken Gitters senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl stehen. Durch die kleinen Wellenlängen der Elektronen hat die zugehörige Ewaldkugel (vgl. Abbildung 3.1) einen sehr großen Radius und damit nur eine geringe Krümmung. Somit ist das in dieser Konfiguration aufgenommene SAD Bild ein nahezu planarer Schnitt durch das reziproke Gitter der Probe, der neben dem transmittierten Strahl einige reziproke Gitterpunkte enthält. Alternativ kann dieser Strahl vom Anwender auch mit Hilfe eines Strahlblockers verdeckt werden, um die Auswertung zu erleichtern. Mit Hilfe der auf diese Weise aufgenommenen Muster kann die Oberflächennormale der betrachteten Netzebene, die sogenannte Zonenachse, bestimmt werden.

3.7 Profilometrie

Für die Messung der Stufenhöhen und Steigungswinkel makroskopischer Oberflächenstrukturen wurde in dieser Arbeit ein Profilometer des Typs DEKTAK 8 der Firma Veeco verwendet. Es besteht aus einer Messnadel mit einer Diamantspitze, deren Radius etwa 10 μm beträgt. Diese bewegt sich mit gleichbleibender Geschwindigkeit bei konstantem Druck lateral über die Probe hinweg, wobei sich die Nadel über vertikale Bewegungen dem Höhenprofil der Probe anpasst. Diese Bewegungen werden über einen Differentialtransformator aufgezeichnet und über eine Software als positionsabhängiges Höhenprofil ausgegeben. Die dabei erreichte Auflösung für die Höhenvariation auf der Probenoberfläche beträgt ca. 1 nm [Vee].

3.8 Weißlicht-Reflektions-Spektroskopie

Um die Dicke der hergestellten Diamantschichten nach dem Wachstumsschritt zu bestimmen, kann die Weißlicht-Reflexions-Spektroskopie eingesetzt werden. Hierfür wird eine Probe unter dem Mikroskop mit weißem Licht bestrahlt und die an ihr reflektierte Strahlung in das in Kapitel 3.3 beschriebene Ramanspektrometer eingekoppelt. Dabei ergibt sich abhängig von der Schichtdicke der Probe bei bestimmten Wellenlängen konstruktive und destruktive Interferenz, was zu dem in Abbildung 3.8 beispielhaft dargestellten Spektrum führt. Bei bekanntem Brechungsindex n der Schicht lässt sich deren Dicke über

$$d = \frac{m}{2 \cdot \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)} \cdot \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} \quad (3.16)$$

berechnen [Hin11]. Dabei steht θ für den Einfallswinkel, gemessen gegen die Probennormale, und m für die Anzahl der Perioden im betrachteten Bereich von λ_1 bis λ_2 , wobei

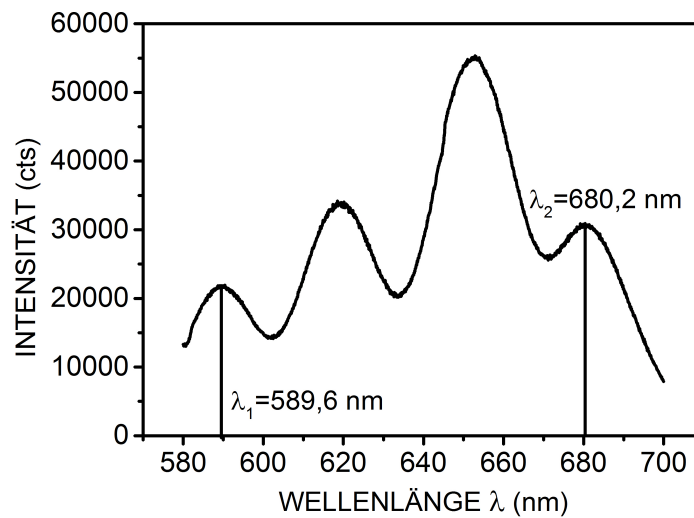


Abbildung 3.8: Mittels Weißlicht-Reflektions-Spektroskopie gemessenes Interferenzmuster einer Diamantprobe. Die Schichtdicke wird über die Anzahl und Position der Maxima bestimmt.

$\lambda_1 < \lambda_2$ gelten muss. Durch senkrechten Einfall des Lichts zur Probenoberfläche ($\theta \approx 0$) kann der Ausdruck in Gleichung (3.16) weiter vereinfacht werden. Auf diese Weise kann unter Verwendung des Brechungsindex von Diamant, der im sichtbaren Wellenlängenbereich ca. 2,41 beträgt [Yod94] (siehe Anhang A.1), sehr einfach und zerstörungsfrei die Schichtdicke der Diamantproben gemessen werden. Allerdings verhindern sowohl eine zu hohe Oberflächenrauheit als auch eine zu kleine Schichtdicke die Ausbildung eines Interferenzmusters, wodurch deren Analyse mit dieser Methode nicht möglich ist.

Epitaxieeigenschaften des (111)-orientierten Schichtsystems

Für das Wachstum der (111)-orientierten Schichten wurden in dieser Arbeit neben on-axis Substraten auch verschiedene OA Substratwafer verwendet. Die Siliziumschichten dieser Wafer weisen dabei OA Verkipnungen von 4° , 6° bzw. 8° in die Richtungen $[110]$, $[112]$ und $[\bar{1}10]$ auf (siehe Tabelle 4.1). Zu Beginn dieser Arbeit war für das (111)-orientierte Schichtsystem lediglich die in Kapitel 2.2.3 dargestellte Epitaxiebeziehung für den on-axis Fall bekannt. Zur Analyse der Epitaxieeigenschaften des entsprechenden OA Substrats wurden auf die in Kapitel 3.1.3 beschriebene Weise Messungen der absoluten OA Verkipfung sowie Polfiguren der Einzelschichten aufgenommen.

Die Untersuchung der Winkelbeziehungen zwischen den Einzelschichten ist ebenfalls in Tabelle 4.1 dargestellt. Sowohl zwischen Silizium und YSZ als auch zwischen YSZ und Iridium kommt es dabei zu einer deutlichen Verkleinerung der OA Verkipfung, während sich zwischen Iridium und Diamant eine Erhöhung des OA Winkels ergibt. Die Größe der Winkelveränderung hängt dabei stark von dem OA Winkel des Siliziumwafers ab. Trotz der großen Streuung der gemessenen Werte resultiert für die Diamantschicht im Vergleich zum Siliziumsubstrat stets eine deutlich kleinere OA Verkipfung.

Da niedrig indizierte Kristallebenen energetisch günstiger sind als ihre Vizinalflächen, kann die Reduzierung der OA Verkipfung mit der damit verbundenen Verringerung der Gesamtenergie des Systems erklärt werden. Dabei scheint dieser Effekt auf der (111) Fläche deutlich stärker ausgeprägt zu sein als auf (001), da hier insbesondere zwischen Silizium und YSZ eine deutliche Reduzierung des OA Winkels stattfindet. Diese wird möglicherweise durch die amorphe SiO_2 -Zwischenschicht, die sich an der Grenzfläche zwischen dem Siliziumsubstrat und der YSZ Schicht ausbildet, begünstigt. Diese amorphe Schicht sollte eigentlich einen Transfer der Orientierungsbeziehung verhindern. Allerdings wurde in früheren Untersuchungen nachgewiesen, dass sie in der

Nukleationsphase abwesend ist und sich erst während des YSZ-Dickenwachstums bei erhöhtem Sauerstoffdruck wieder bildet [Gse07]. Der zwischen Iridium und Diamant gemessene additional Tilt folgt der bereits auf vizinalen (001) Flächen beobachteten Systematik. Diese wurde auf eine Stressanisotropie zurückgeführt, die beim Inselwachstum von Diamant auf der Vizinalfläche des Iridiums entsteht [Gse04b].

	4° Si OA	6° Si OA	8° Si OA
untersuchte OA Richtungen	in [110] und [112]	in [110] und $\bar{1}10$	in [110] und [112]
OA (YSZ - Si)	-0,4° bis -1,8°	-1,2° bis -1,9°	-2,6° bis -3,5°
OA (Ir - YSZ)	-0,5° bis -1,3°	-1,0° bis -1,6°	-0,8° bis -1,2°
OA (Dia - Ir)	0,2° bis 1,5°	0,3° bis 0,7°	0,4° bis 0,8°
absoluter OA Winkel Ir	0,9° bis 3,1°	3,0° bis 3,8°	3,3° bis 4,6°
absoluter OA Winkel Dia	1,9° bis 3,5°	3,7° bis 4,3°	4,0° bis 6,0°

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der OA Richtungen und Winkel für alle in dieser Arbeit verwendeten (111)-orientierten OA Substratwafer. Zusätzlich sind die Änderungen der OA Winkel beim Übergang zwischen zwei aufeinanderfolgenden Lagen des Multischichtsystems aufgelistet. Diese wurden durch Röntgenmessungen an ca. 100 Einzelschichten gewonnen. Für die Darstellung wurde vom absoluten OA Winkel einer Schicht immer der der jeweils darunterliegenden abgezogen. Zusätzlich wurde der Winkelbereich der absoluten OA Verkippungen für die Iridium- und Diamantschichten angegeben.

Die Epitaxiebeziehungen des Multischichtsubstrats wurden über die in Abbildung 4.1 gezeigten Polfiguren der Einzelschichten untersucht. Die Siliziumschicht hat dabei einen OA Winkel von 8° in Richtung [112]. Für jede dieser Schichten ist jeweils der (11 $\bar{1}$) Reflex aufgrund seiner Orientierung relativ zu der durch den roten Pfeil markierten projizierten OA Richtung ausgezeichnet (siehe Tabelle 4.2). Anhand von ihm lässt sich für das YSZ ein Rotationswinkel von 180° um die [111] Richtung relativ zur Siliziumschicht eindeutig nachvollziehen. Die darauffolgenden Schichten werden dagegen ohne weitere azimutale Rotation deponiert.

Die Abweichung des gemessenen Rotationswinkels von dem in [Fis08a] publizierten Wert von 60° kann über die von Fischer *et al.* verwendeten on-axis Substrate erklärt werden. Für diese sind die $0\bar{1}1$, $\bar{1}10$ und $10\bar{1}$ Richtungen symmetrieäquivalent, was die Unterscheidung zwischen einer Rotation um 60° bzw. 180° unmöglich macht. Bei den in dieser Arbeit größtenteils verwendeten OA Substraten ist diese Symmetrieäquivalenz

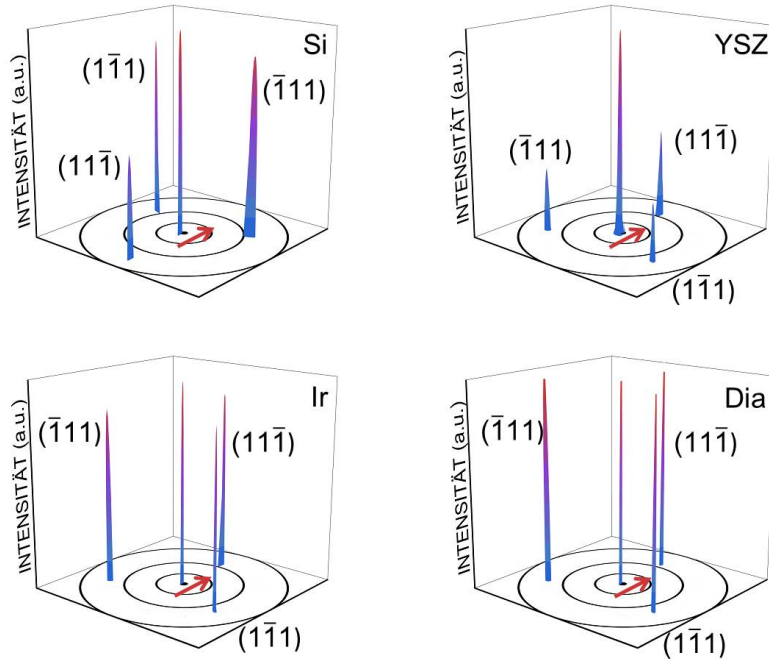


Abbildung 4.1: $\{111\}$ Polfiguren der einzelnen Schichten eines Substrats mit OA Richtung in $[112]$ für Silizium und in $[110]$ für YSZ, Iridium und Diamant. Der rote Pfeil zeigt jeweils die Projektion der OA Richtung in die Ebene. Die Einzelmessungen wurden bei exakt identischer Orientierung des Substrats im Röntgendiffraktometer durchgeführt.

dagegen aufgehoben, wodurch der Rotationswinkel anhand der Polfiguren eindeutig festgelegt werden kann. Somit kann die Epitaxiebeziehung für die (111)-orientierten Mehrschichtsubstrate über

$$\text{Dia}(111)[1\bar{1}0] \parallel \text{Ir}(111)[1\bar{1}0] \parallel \text{YSZ}(111)[1\bar{1}0] \parallel \text{Si}(111)[\bar{1}10]$$

dargestellt werden. Für die beiden Schichtsysteme ergibt sich dementsprechend der in Abbildung 4.2 dargestellte Aufbau.

Nach der epitaktischen Nukleation von Diamant mittels BEN und einem kurzen Anwachsschritt (resultierende Schichtdicke ca. 200 nm) wurden die Wafer in jeweils ca. 30 Substrate mit Kantenlängen von ca. 5 mm zersägt. Dehnungsmessungen nach dem Anwachsschritt ergaben, dass diese Schichten in der Regel bereits gewisse intrinsische Spannungen aufwiesen. Sie sind weitgehend identisch für alle aus einem Wafer gewonnen Substrate. Wie die späteren Experimente zeigen werden, können in nachfolgenden Prozessen durch die Wahl der Abscheidetemperatur gezielt hohe Druck- oder auch Zugspannungszustände mit Proben aus demselben Ausgangswafer hergestellt werden. Daraus lässt sich bereits hier der Schluss ziehen, dass der Einfluss von Epitaxiespannungen an der Grenzfläche oder von Spannungen beim Zusammenwachsen der Diamantinseln auf die späteren Ergebnisse vernachlässigt werden kann.

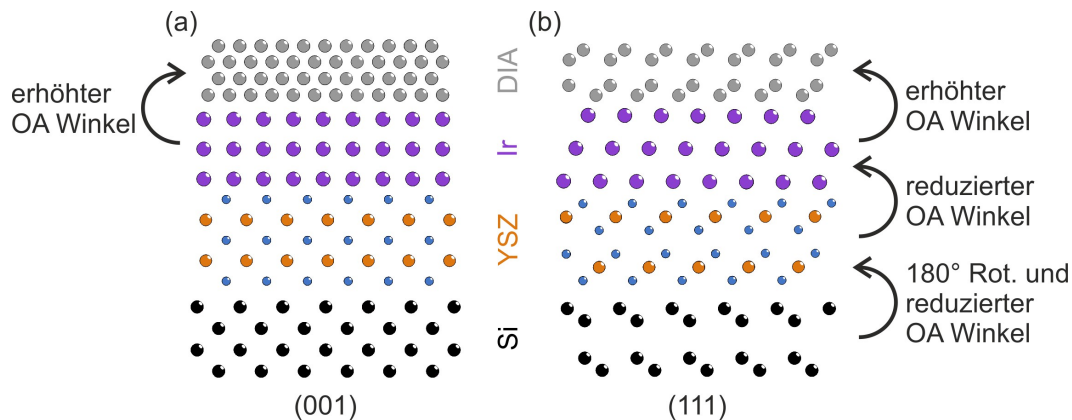


Abbildung 4.2: Zusammenfassung wichtiger experimenteller Befunde zu den Veränderungen der OA Winkel bei den beiden Schichtsystemen (a) Diamant/Ir/YSZ/Si(001) und (b) Diamant/Ir/YSZ/Si(111). Zur besseren Übersichtlichkeit ist hier für die Darstellung jeweils ein on-axis Schichtpaket gewählt. Bei der Verwendung von OA Substraten ändert sich der absolute OA Winkel in (a) lediglich zwischen Iridium und Diamant. In (b) kommt es dagegen sowohl zwischen Silizium und YSZ als auch zwischen YSZ und Iridium zu einem reduzierten OA Winkel, der sich zwischen Diamant und Iridium wieder leicht erhöht. Zusätzlich zeigt das YSZ in (b) eine 180° Rotation um seine [111] Richtung relativ zum Silizium. Für on-axis Substrate kommt es dagegen zu keiner Veränderung der Winkel zwischen den Einzelschichten.

	φ (°)	χ (°)		φ (°)	χ (°)
Si (11 $\bar{1}$)	273	76,3	Ir (11 $\bar{1}$)	93	65,8
Si ($\bar{1}$ 11)	155	65,1	Ir ($\bar{1}$ 11)	332	71,5
Si (1 $\bar{1}$ 1)	30	65,1	Ir (1 $\bar{1}$ 1)	214	71,8
YSZ (11 $\bar{1}$)	92	65	Dia (11 $\bar{1}$)	93	65,4
YSZ ($\bar{1}$ 11)	332	72	Dia ($\bar{1}$ 11)	332	72
YSZ (1 $\bar{1}$ 1)	214	71,5	Dia (1 $\bar{1}$ 1)	214	72

Tabelle 4.2: Über Röntgenbeugung bestimmte Werte des Azimutal- bzw. Polarwinkels (φ bzw. χ) für die ($\bar{1}$ 11), (1 $\bar{1}$ 1) und (11 $\bar{1}$) Reflexe der einzelnen Schichten des Substrats.

Ermittlung stabiler Wachstumsbedingungen für (111) Diamant

Zum Diamantwachstum auf der (001) Oberfläche findet man in der Literatur bereits umfangreiche Studien. Die Berichte zeigen, dass sowohl bei der Homoepitaxie [Lia09] [Sch14b], als auch bei der Heteroepitaxie [Sch16] hohe Kristallqualitäten und Wachstumsraten sowie geringe Instabilität gegenüber der Nukleation und dem Einbau von Kristalldefekten erzielt werden können. Darüber hinaus können ausgedehnte strukturelle Defekte durch die Wahl geeigneter Prozessparameter weitestgehend vermieden werden. Zum Wachstum auf (111) Flächen gibt es dagegen deutlich weniger Arbeiten, die sich im Wesentlichen auf die Homoepitaxie beschränken. Erste Sondierungsexperimente zu heteroepitaktischer Nukleation und Wachstum auf Ir(111) Oberflächen wurden in der Augsburger Diamantgruppe im Rahmen der Dissertation von Martin Fischer und der Masterarbeit von Christoph Mieskes durchgeführt.

Grund für die seltenere Verwendung der (111) Oberfläche für das Wachstum von Diamant ist das deutlich häufigere Auftreten von Defekten wie Kontakt- und Durchdringungszwillingen [Bad93] [Tal14] [Het90] und Stapelfehlern [Kas03] sowie die typischerweise deutlich geringeren Wachstumsraten verglichen mit (001)-orientiertem Material. Darüber hinaus werden für Diamant mit Wachstumsrichtung in [111] oft intrinsische Spannungen beobachtet, die sogar beim homoepitaktischen Wachstum oft zu Rissbildung und Delaminierung der Schichten führen [Mer05] [Taj03]. Speziell in der Homoepitaxie konnten diese Effekte nicht erklärt werden, da unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten, sowie sich stark unterscheidende Gitterkonstanten bei den für das Wachstum verwendeten, qualitativ hochwertigen HPHT Substraten auszuschließen sind. Die Abscheidung rissfreier Schichten konnte zwar prinzipiell erreicht werden, aber schlüssige Erklärungen für die Ausbildung von intrinsischen Spannungen wurden dabei nicht gefunden.

Ein möglicher Mechanismus für dessen Aufbau sowie für die systematische Veränderung von Druck- zu Zugspannung mit der Depositionstemperatur wurde schließlich von Fischer *et al.* durch das in Kapitel 2.3 beschriebene Modell des effektiven Versetzungskletterns vorgeschlagen. Grundlage hierfür bildete der von Romanov und Speck präsentierte versetzungsbasierte Mechanismus für die Spannungsrelaxation während des CVD Wachstums von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [Rom03]. Allerdings konnte trotz einiger Messergebnisse, die die Richtigkeit dieses Mechanismus untermauern, noch kein direkter Beweis erbracht werden. Ein solcher Beweis wäre die eindeutige Beobachtung einer Korrelation zwischen dem Neigungsverhalten von Versetzungen und dem Spannungszustand in einer Schicht.

Trotz seiner offenkundigen Einschränkungen existieren für das Wachstum (111)-orientierter Diamantschichten zahlreiche potentielle technologische Anwendungen, zu denen die bereits in Kapitel 2.1.3 dargestellte mögliche Verwendung als Monochromatormaterial für thermische Neutronen zählt. Darüber hinaus ergäben sich aufgrund des bevorzugten Einbaus von Dotieratomen Vorteile bei der Realisierung von elektrischen Bauteilen. Insbesondere zeigt sich auf der (111) Fläche für Bor eine um etwa eine Größenordnung höhere Dotiereffizienz als auf (001) Flächen [Ush98], während sie für Phosphor um zwei Größenordnungen [Kat05] und für Stickstoff um einen Faktor von 3-4 höher liegt [Sam95]. Durch die damit verbundene Möglichkeit Diamantschichten mit hohen Dotierkonzentrationen zu wachsen, können beispielsweise unter Verwendung einer mit Bor p-dotierten und einer mit Phosphor n-dotierten Diamantschicht Dioden hergestellt werden, die im ultravioletten Bereich emittieren [Koi01]. Außerdem kann für (111)-orientierten, hoch bordotierten Diamant der Bereich der Supraleitfähigkeit bereits bei höheren Sprungtemperaturen erreicht werden als für (001)-orientierten Diamant [Tak07].

Wachstumsexperimente auf (111) Oberflächen haben zudem gezeigt, dass atomar glatte Terrassen mit großen Abmessungen möglich sind. Dies stellt eine wichtige Voraussetzung für strukturell und elektronisch perfekte Grenzflächen bei Schottky-Dioden oder Feldeffekttransistoren dar [Tok08] [Tok10]. Speziell Schichten aus Aluminiumnitrid können in hoher Qualität auf der (111) Fläche von Diamant abgeschieden werden [Hir10a], während sich auf der (001) Fläche eine aus mehreren gegeneinander verkippten und verdrehten Domänen bestehende Struktur ausbildet [Hir10b].

Ein weiteres Feld, in dem die Diamantsynthese auf (111) Oberflächen wesentliche Vorteile bietet, ist der Bereich der Quantenoptik und Messtechnik. Hier ist das sogenannte Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum (NV-Zentrum von englisch: **N**itrogen-**V**acancy) von zentraler Bedeutung für Präzisionsmessungen magnetischer Felder [Ste13b] oder von Temperaturen [Kuc13]. Es entsteht, wenn Stickstoff in Kombination mit einer Leerstelle in unmittelbarer Nachbarschaft in das Diamantgitter eingebaut wird. Die Achse dieses Zentrums weist eine Orientierung entlang einer der $\langle 111 \rangle$ Richtungen auf. Für

(001)-orientierte Diamantschichten liegt eine Symmetrieäquivalenz dieser Richtungen vor, durch die die NV-Zentren gleichverteilt mit den vier möglichen Orientierungen in das Diamantgitter eingebaut werden. Beim Diamantwachstum auf der (111) Fläche ist diese Symmetrie hingegen aufgehoben, wodurch die NV-Zentren nahezu ausschließlich parallel zur Wachstumsrichtung ausgerichtet sind [Mic14]. Dies stellt eine wichtige Voraussetzung für die Verwendung von stickstoffhaltigem Diamant im Bereich der Quantentechnologie dar.

Eine zentrale Voraussetzung für diese potentiellen Anwendungen von (111)-orientiertem Diamant ist die routinemäßige Herstellung von Schichten mit der entsprechenden Größe, Dicke und Qualität. Aus diesem Grund beschäftigt sich der folgende Teil dieser Arbeit damit, die Wachstumsmechanismen von (111)-orientiertem Diamant zu untersuchen, und Bedingungen zu ermitteln, die trotz der beschriebenen Hindernisse ein stabiles und epitaktisches Wachstum der Diamantschichten ermöglichen. Dabei werden zunächst die entstehenden Spannungszustände charakterisiert und analysiert, da hohe intrinsische Spannungen beim Wachstum zu Rissbildung und Abplatzen der heteroepitaktischen Schichten führen können. Die Zielsetzung besteht dementsprechend darin Bedingungen zu ermitteln, die den Aufbau von intrinsischen Spannungen komplett verhindern oder zumindest auf ein tolerierbares Maß reduzieren. Diese sollen verwendet werden, um Proben mit Schichtdicken von mehreren 100 μm zu wachsen und auf ihre Eigenschaften wie Mosaikbreite, Versetzungsdichte und Oberflächenstruktur hin zu untersuchen.

5.1 Ausbildung biaxialer Spannung für (111)-orientierten Diamant

Zur Untersuchung der sich für (111)-orientierten Diamant ausbildenden Spannungszustände wurden die in Kapitel 2.2.6 beschriebenen vier Typen von Si(111) Wafern verwendet. Neben on-axis Substraten handelt es sich dabei um drei Typen von OA Substraten, deren OA Verkipnungen in Richtung $[110]$, $[112]$ und $[\bar{1}10]$ zeigen. Hieraus resultieren für die Diamantschichten die in Abbildung 2.17 (a) dargestellten Verkipnungen in Richtung $[112]$, $[110]$ und $[1\bar{1}0]$. Die Vizinalflächen von Diamant unterscheiden sich dabei wie in Tabelle 5.1 zusammengefasst in ihren Symmetrie- und OA Eigenschaften. Die vier in der Tabelle aufgelisteten Proben wurden bei einem konstanten Methangehalt von 4,5 % und ähnlicher Temperatur gewachsen, um gezielt den Einfluss der jeweiligen OA Eigenschaften zu analysieren.

Probe	[CH ₄] (%)	T _{Dep} (°C)	$\sigma_{11/OA}$ (GPa)	$\sigma_{22/PP}$ (GPa)	Diamant OA Eigenschaften	Symmetrie der Oberfläche
A	4,5	860	-0,87	-0,88	on-axis	3 Spiegelebenen
B	4,5	860	-1,35	0,92	4,3° in [110]	Spiegelebene ($\bar{1}10$)
C	4,5	875	0,41	-0,26	2,0° in [112]	Spiegelebene ($\bar{1}10$)
D	4,5	840	-2,33	-0,37	3,7° in [$\bar{1}10$]	keine Spiegelebene

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Prozessparameter, sowie der Spannungs-, Symmetrie- und OA Eigenschaften der Diamantschichten, die zu der bei 4,5 % CH₄ in einem schmalen Temperaturbereich von 840 °C - 870 °C hergestellten Probenserie gehören.

5.1.1 Rotationssymmetrische Spannungszustände von on-axis Proben

In einem ersten Schritt werden die sich beim Wachstum ausbildenden intrinsischen Spannungszustände für on-axis Proben betrachtet, da diese aus kristallographischer Sicht den einfachsten Aufbau des verwendeten Schichtsystems darstellen. Hierfür wurde wie in Kapitel 2.4 erläutert durch Röntgenbeugung zunächst der Dehnungstensor $\vec{\epsilon}$ bestimmt. Über ihn wurde anschließend der diagonalisierte Spannungstensor $\vec{\sigma}$ berechnet, wobei dieser um den Beitrag der extrinsischen thermischen Spannungen (siehe Kapitel 2.4.3) korrigiert wurde.

Bei der Analyse von mehr als 30 Wachstumsexperimenten auf on-axis Substraten in einem Parameterbereich von 2 % - 4,5 % CH₄ und 830 °C - 890 °C ergaben sich dabei für alle Proben stets isotrope Spannungszustände. Repräsentativ für diese Schichten wird hier eine Probe betrachtet, die bei 860 °C und 4,5 % CH₄ gewachsen wurde und die im Folgenden als Probe A bezeichnet wird. Der zugehörige Spannungstensor $\vec{\sigma}_A$ ist in Gleichung (5.1) dargestellt, während die Eigenschaften der Schicht in Tabelle 5.1 zusammengefasst sind.

$$\vec{\sigma}_A = \begin{pmatrix} -0,87 & 0 & 0 \\ 0 & -0,88 & 0 \\ 0 & 0 & 0,05 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

Der dabei bestimmte kleine Wert für σ_{33} kann im Rahmen der Messgenauigkeit als ≈ 0 GPa angesehen werden und reflektiert die Tatsache, dass keine äußeren Kräfte auf die Probenoberfläche einwirken. Dies ist gleichbedeutend mit der Ausbildung einer biaxialen Spannung, die für alle im Zuge dieser Arbeit hergestellten Proben bestätigt wurde. Aus diesem Grund kann die Diskussion der Spannungszustände jeweils auf die Betrachtung

der beiden Diagonalelemente σ_{11} und σ_{22} des Spannungstensors beschränkt werden. Im Fall von on-axis Proben ergibt sich im Rahmen der Messgenauigkeit für die beiden Werte systematisch $\sigma_{11} \approx \sigma_{22}$. Dies entspricht einem rotationssymmetrischen biaxialen Spannungszustand, der die hohe Symmetrie der (111)-Wachstumsfläche widerspiegelt.

5.1.2 Spannungszustand von Proben mit OA Verkipfung in Richtung [110] und [112]

Durch die Verwendung von OA Substraten verringert sich die Symmetrie der Wachstumsoberfläche deutlich. Im Fall der OA Richtungen in [112] bzw. [110] existiert aufgrund der Verkipfung des Kristallgitters mit der $(\bar{1}10)$ -Ebene nur noch eine Spiegelebene senkrecht zu (111). Der Einfluss dieser reduzierten Symmetrie auf den intrinsischen Spannungszustand wurde für jede der beiden OA Verkipfungen an mehr als 100 Einzelschichten analysiert. Auch hier wurde jeweils der Dehnungstensor $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}$ der Schichten mittels Röntgenbeugung bestimmt und hieraus nach Kapitel 2.4 der Tensor der intrinsischen Spannung $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ unter Berücksichtigung des extrinsischen thermischen Beitrags berechnet. Die dabei für einen Methangehalt von 4,5 % gefundenen Systematiken werden im Folgenden anhand zweier ausgewählter Schichten dargestellt.

Das Substrat der Diamantprobe mit einem OA Winkel von $4,3^\circ$ in Richtung [110] (Probe B in Tabelle 5.1) stammt von einem Siliziumwafer mit einer OA Verkipfung von 8° in Richtung [112]. Die Eigenschaften dieses Wafers, der im Folgenden als Wafer 1 bezeichnet wird, sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die um 2° in Richtung [112] verkippte Diamantschicht stammt dagegen von einem Siliziumwafer mit einem OA Winkel von 4° in Richtung [110].

Abbildung 5.1 zeigt für Probe B exemplarisch die θ - 2θ -Scans der drei {004}-Reflexe bei einem nominellen Polarwinkel von $\chi = 54,7^\circ$. Durch die Verkipfung des Kristallgitters ergibt sich für den entgegen der projizierten OA Richtung liegenden (004)-Reflex ein Polarwinkel von $\chi \approx 58,9^\circ$, der deutlich über dem für (400) und (040) gemessenen Winkel von $\chi \approx 52,3^\circ$ liegt. Damit verbunden ist ein Glanzwinkel des (004)-Reflexes von $2\theta \approx 119,81^\circ$, der deutlich größer ist als der für (040) und (400) bestimmte Wert von $2\theta \approx 119,52^\circ$. Für Probe C ergibt sich dagegen ein invertiertes Verhalten, bei dem die entlang der projizierten OA Richtung liegende (004) Ebenenschar einen kleineren Glanzwinkel aufweist als die anderen beiden {400} Scharen. Dies stellt einen scharfen Gegensatz zu den on-axis Proben dar, bei denen diese Reflexe im Rahmen der Messgenauigkeit alle den gleichen Wert lieferten.

Über die Gleichungen (2.9) und (3.2) folgt aus diesen Beobachtungen, dass die Stärke der Dehnung des Gitters bei OA Proben abhängig von der kristallographischen Orientierung relativ zur OA Richtung ist. Die resultierenden diagonalisierten Tensoren der intrinsischen Spannungen sind nach Abzug der extrinsischen thermischen Spann-

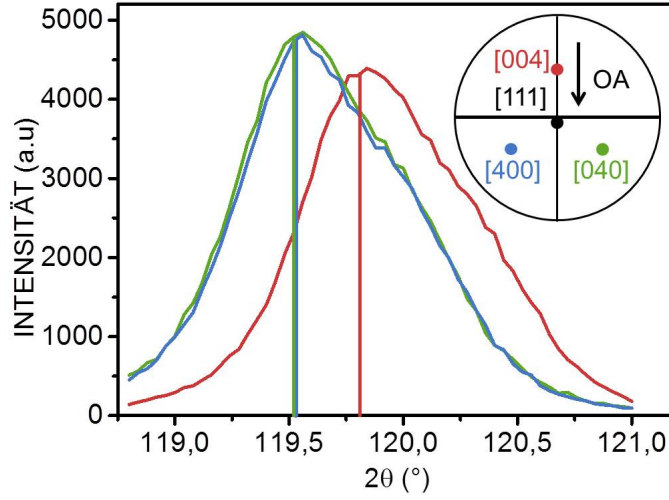


Abbildung 5.1: θ - 2θ -Scans der drei $\{004\}$ -Reflexe für eine Diamantprobe mit OA Verkipung in Richtung $[110]$. Die Striche zeigen die Position der $\text{Cu K}\alpha_1$ -Linie wie sie sich aus Kurvenfits unter Berücksichtigung des Beitrags von $\text{K}\alpha_2$ ergibt. Die Polarwinkel der drei Reflexe betragen $\chi \approx 58,9^\circ$ für (004) und $\chi \approx 52,3^\circ$ für (400) (040) .

gen für Probe B (4,5 % CH_4 , 860 °C, Dicke 4 μm) und Probe C (4,5 % CH_4 , 875 °C, Dicke 2,6 μm) in Gleichung (5.2) bzw. (5.3) gezeigt.

$$\vec{\sigma}_B = \begin{pmatrix} -1,35 & 0 & 0 \\ 0 & 0,92 & 0 \\ 0 & 0 & 0,02 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

$$\vec{\sigma}_C = \begin{pmatrix} 0,41 & 0 & 0 \\ 0 & -0,26 & 0 \\ 0 & 0 & -0,03 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Die für beide Tensoren erneut verschwindend kleine Komponente σ_{33} bestätigt wieder das Vorliegen eines ebenen Spannungszustands. Im Gegensatz zu den Resultaten, die sich für die on-axis Probe A ergeben haben, zeigen die beiden Komponenten σ_{11} und σ_{22} für die OA Proben B und C allerdings stark unterschiedliche Werte mit umgekehrtem Vorzeichen. Durch die Reduzierung der Symmetrie ergeben sich demnach nicht rotationssymmetrische Spannungszustände, was gut mit der in Abbildung 5.1 gezeigten, richtungsabhängigen Dehnung des Kristalls korreliert. Im speziellen Fall der beiden hier betrachteten Proben existieren dabei gleichzeitig Druck- und Zugspannungen in ein und derselben Schicht.

Zur Charakterisierung dieser Spannungszustände wird im Folgenden die Differenz $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ als die Spannungsanisotropie definiert. Für die beiden Proben nimmt sie Werte von ca. -2,3 GPa bzw. 0,7 GPa an und ändert demzufolge ihr Vorzeichen beim Übergang

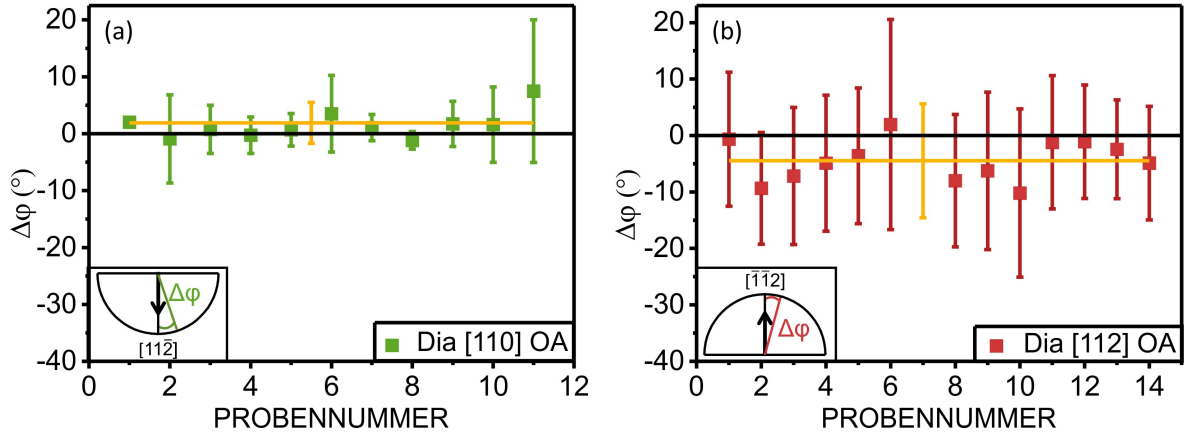


Abbildung 5.2: Azimutalwinkel $\Delta\varphi$ zwischen einer der Hauptachsen des diagonalisierten Tensors der intrinsischen Spannungen und der projizierten OA Richtung für (111)-orientierte Diamantproben mit OA Verkipfung in Richtung (a) [110] und (b) [112]. Die orangen Linien zeigen den gewichteten Mittelwert und dessen Standardabweichung [Gal16].

von der einen OA Richtung zur anderen. Wie in Kapitel 2.2.6 erläutert, entspricht eine OA Verkipfung in Richtung [110] bzw. [112] einer Rotation des Kristallgitters um die $[1\bar{1}0]$ Achse mit unterschiedlichem Vorzeichen. Dementsprechend ist für die beiden diskutierten OA Richtungen diese Änderung des Vorzeichens des Rotationswinkels verbunden mit einer Änderung des Vorzeichens der Spannungsanisotropie [Gal16].

Um die entstehenden Spannungszustände vollständig zu beschreiben muss neben der Länge der Hauptachsen des Spannungstensors und des Vorzeichens auch deren Orientierung bestimmt werden. Hierfür wurden für beide OA Richtungen anhand zahlreicher Proben mit variierenden OA Winkeln und Wachstumsbedingungen die diagonalisierten Spannungstensoren bestimmt. Die Orientierung von jeweils einer der Hauptachsen dieser Tensoren wurde in Abbildung 5.2 mit der der projizierten OA Richtung verglichen. Aus dem kleinen gewichteten Mittelwert des Azimutalwinkels $\Delta\varphi$ (orange) zwischen den beiden Achsen folgt für die zwei hier betrachteten Arten von OA Verkipfungen, dass die Hauptachsen der Spannungstensoren jeweils parallel und senkrecht zur projizierten OA Richtung orientiert sind.

Da eine der Hauptachsen damit in der verbleibenden Spiegelebene ($\bar{1}10$) und die andere senkrecht zu dieser liegt, spiegelt dieses Resultat sehr gut die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Symmetrieeigenschaften der beiden Probentypen wider. Aufgrund dieser speziellen Orientierung werden für Proben mit OA Verkipfung in Richtung [110] oder [112] die Komponenten σ_{11} und σ_{22} des Spannungstensors mit σ_{OA} bzw. σ_{PP} (PP = perpendicular) bezeichnet.

Die variierende Größe der Fehlerbalken für die Orientierung der Hauptachsen kann mit Hilfe geometrischer Betrachtungen begründet werden. Je kleiner die Differenz zwischen σ_{OA} und σ_{PP} ist, desto isotroper ist der Spannungszustand der Probe. Als

Folge davon nähert sich die Gestalt des ellipsenförmigen Tensors (für den Fall gleicher Vorzeichen von σ_{OA} und σ_{PP}) immer mehr der eines Kreises an, womit die Orientierung der Achsen des Tensors weniger stark definiert ist. Die im Mittel deutlich größeren Fehlerbalken in Teil (b) der Abbildung können ebenfalls über diesen Effekt erklärt werden, da für Proben mit der hier gezeigten OA Richtung allgemein kleinere Spannungsanisotropien gemessen wurden als für Proben mit OA Verkipfung in Richtung [110].

Um dem zentralen Ziel stabile Bedingungen für das Wachstum dicker Schichten zu finden näher zu kommen, wurde die Temperaturabhängigkeit der sich aufbauenden Spannungsanisotropie untersucht. Zur Vermeidung von Einflüssen epitaktischer Spannungen, die oft beobachtet wurden [Cha11], stammen die Substrate der innerhalb einer Temperaturreihe verwendeten Proben jeweils vom gleichen Wafer und damit vom gleichen BEN Prozess. Darüber hinaus konnte auf diese Weise bestmöglichst gewährleistet werden, dass die miteinander verglichenen Proben identische anfängliche Versetzungsdichten hatten, die für die Ausbildung intrinsischer Spannungen von großer Bedeutung sind (vgl. Kapitel 2.3). Um zusätzlich noch Einflüsse der Schichtdicke auf den Spannungsaufbau [Rom03] weitestgehend ignorieren zu können, wurden in den Messreihen nur Proben miteinander verglichen, deren Schichtdicken im Bereich von 3 μm lagen.

Für die beiden OA Richtungen wurden mehrere Proben mit einer Methankonzentration von 4,5 % bei Depositionstemperaturen zwischen 830°C und 900°C hergestellt. Die resultierenden Verläufe von σ_{OA} und σ_{PP} sind in Abbildung 5.3 über der Wachstumstemperatur aufgetragen. In jeder der drei Messreihen ergibt sich ein linearer Anstieg der intrinsischen Spannungen mit der Depositionstemperatur. Dabei reichen die Steigungen der linearen Fits von 0,026 GPa/°C bis 0,041 GPa/°C.

Im Gegensatz zu den für on-axis Proben auftretenden isotropen Spannungszuständen werden bei OA Proben systematisch unterschiedliche Werte für σ_{OA} und σ_{PP} gemessen. Somit kann an dieser Stelle die Beobachtung, dass es einen Zusammenhang zwischen dem Wachstum auf OA Substraten und dem Auftreten anisotroper Spannungszustände gibt, statistisch erhärtet werden. Um den Einfluss der Größe der OA Verkipfung auf den Spannungszustand genauer zu analysieren sind in Abbildung 5.3 (a) die Spannungskurven von Diamantproben mit zwei unterschiedlichen OA Winkeln von 3° bzw. 4,3° in Richtung [110] aufgetragen. Der Vergleich der Messdaten zeigt, dass der Betrag der Anisotropie für den niedrigeren OA Winkel durchgehend kleiner ist und nur noch zwischen 1,3 GPa bei ca. 830°C und 0,9 GPa bei ca. 900°C liegt. Aus dieser bei Verringerung des OA Winkels kleiner werdenden Anisotropie folgt, dass ihre Ausbildung im Grenzfall einer OA Verkipfung von 0° (on-axis) komplett verhindert werden sollte. Dies wird im Rahmen der Messgenauigkeit (siehe Tensor in Gleichung (5.1)) auch beobachtet.

Die in Abbildung 5.3 dargestellten linearen Spannungsverläufe ähneln den von

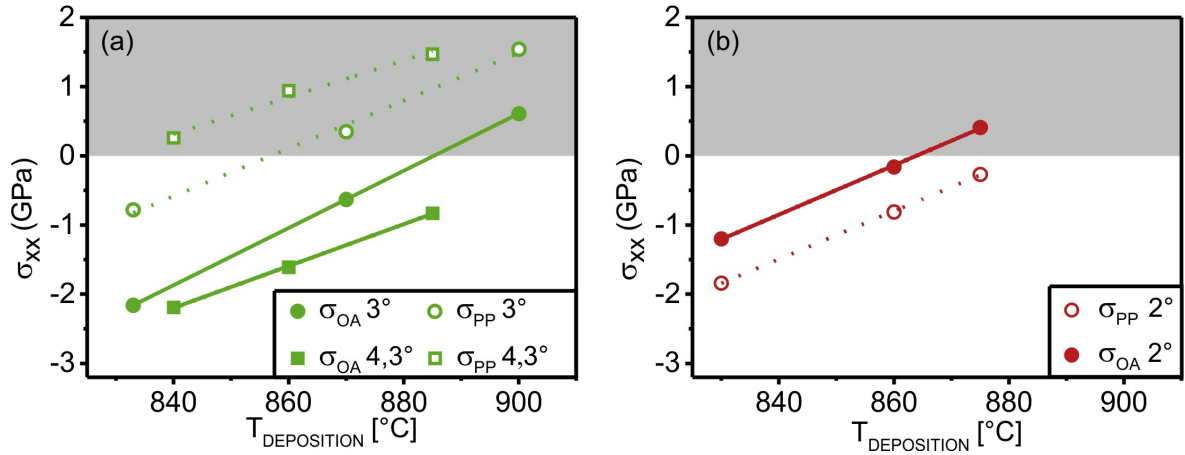


Abbildung 5.3: Variation der intrinsischen Spannungskomponenten σ_{OA} und σ_{PP} mit der Depositionstemperatur für (111)-orientierte Diamantschichten mit OA Verkipfung in Richtung (a) [110] und (b) [112]. Die Linien stellen jeweils einen linearen Fit der Messpunkte dar. Die Proben wurden bei einer Methankonzentration von 4,5 % gewachsen und hatten Schichtdicken von 2,5 μm bis 4 μm [Gal16].

Fischer *et al.* gewonnenen Erkenntnissen [Fis12]. Dabei zeigen viele der Spannungskurven im betrachteten Bereich einen Schnittpunkt mit der x-Achse, was bedeutet, dass es einen temperaturabhängigen Übergang von intrinsischen Druck- zu Zugspannungen gibt. Bei exemplarischer Betrachtung der Diamantproben mit einem OA Winkel von 3° in Teil (a) der Abbildung ergibt sich, dass die zwei Spannungskomponenten dabei beide im Bereich kompressiver Spannung (830°C), unterschiedlicher Spannung (870°C) oder beide im Bereich der Zugspannungen (900°C) liegen können.

Aus dem für alle hier gezeigten Messkurven beobachteten parallelen Verlauf von σ_{OA} und σ_{PP} und dem damit nahezu konstanten Betrag der Anisotropie ergibt sich eine wichtige Erkenntnis für das Wachstum dicker Schichten: Durch alleinige Veränderung der Wachstumstemperatur kann für die beiden Kurven kein Schnittpunkt gefunden werden. Unter diesen Bedingungen ist somit spannungsfreies Wachstum grundsätzlich nicht möglich, da σ_{OA} und σ_{PP} nie gleichzeitig null werden können. Diese Aussage gilt für beide Verkipprichtungen (vgl. Abbildung 5.3 (a) und (b)).

Ein unter technologischen Gesichtspunkten großes Hindernis, das mit den anisotropen Spannungszuständen verbunden ist, wird in Abbildung 5.4 dargestellt. Hier ist je eine Lichtmikroskopaufnahme einer Diamantschicht mit OA Richtung in [110] (a) bzw. [112] (b) zu sehen, die bei einer Methankonzentration von 4,5 % gewachsen wurden. Die in (a) dargestellte Probe zeigt gezackt verlaufende Risse, die entlang der projizierten OA Richtung orientiert sind. Die Probe in (b) weist dagegen gerade Risse auf, die senkrecht zu dieser ausgerichtet sind. In beiden Schichten entstehen unter den gewählten Wachstumsbedingungen unterschiedlich starke Spannungen in bzw. senkrecht zur projizierten OA Richtung, wobei jeweils nur eine der beiden Spannungskomponenten

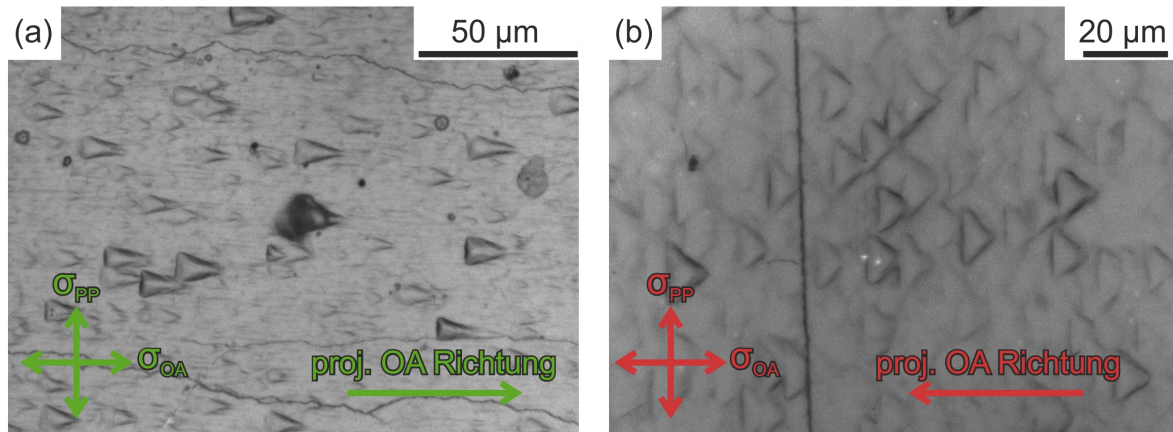


Abbildung 5.4: Lichtmikroskopaufnahme zweier Diamantschichten mit OA Verkipfung in Richtung (a) $[110]$ bzw. (b) $[112]$. Durch die Spannungsanisotropien, die sich bei den für das Wachstum gewählten Bedingungen ausbilden, kommt es zur Bildung von Rissen mit präferentieller Orientierung.

bereits den für die Rissbildung kritischen Zugspannungswert erreicht. Dies führt zur Bildung von Rissen, deren Ausrichtung eine deutliche Vorzugsrichtung senkrecht zur Orientierung der höheren Spannungs Komponente aufweist. In Übereinstimmung mit den Spannungsverläufen in Abbildung 5.3 (a) erreicht für die in Abbildung 5.4 (a) gezeigte Probe die Komponente σ_{PP} zuerst einen kritischen Wert für die Zugspannungen. Dies führt hier zur Nukleation und Ausbreitung von Rissen entlang der projizierten OA Richtung. Eine analoge Argumentation gilt für die in (b) dargestellte Probe.

Bei Diamant findet die Rissbildung bevorzugt entlang der $\{111\}$ Ebenen statt, da deren Spaltenergie von allen Flächen am geringsten ist [Wil93b]. Die Schnitte der $(\bar{1}\bar{1}1)$ und $(\bar{1}11)$ Flächen mit der (111) Oberfläche ergeben Geraden mit den Richtungsvektoren $[\bar{1}01]$ bzw. $[0\bar{1}1]$. Diese bilden 30° Winkel mit der projizierten OA Richtung was den gezackten Rissverlauf in Abbildung 5.4 (a) schlüssig erklärt. In analoger Weise ergibt sich für die Verhältnisse in Abbildung 5.4 (b) ein äußerst gerader Rissverlauf senkrecht zur projizierten OA Richtung. Da intrinsische Spannungen und insbesondere die Bildung von Rissen die Qualität der Diamantschichten deutlich reduzieren und zur vollständigen Delaminierung der Proben führen können, müssen Wege gesucht werden, um deren Ausbildung zu verhindern.

5.1.3 Spannungszustand von Proben mit OA Verkipfung in Richtung $[1\bar{1}0]$

Ein Ansatzpunkt um die Ausbildung einer Spannungsanisotropie zu verhindern ergibt sich aus der Inversion ihres Vorzeichens, die beobachtet wird, wenn die OA Verkipfung der Proben von der $[110]$ in die $[112]$ Richtung verändert wird. Aus Symmetriegründen

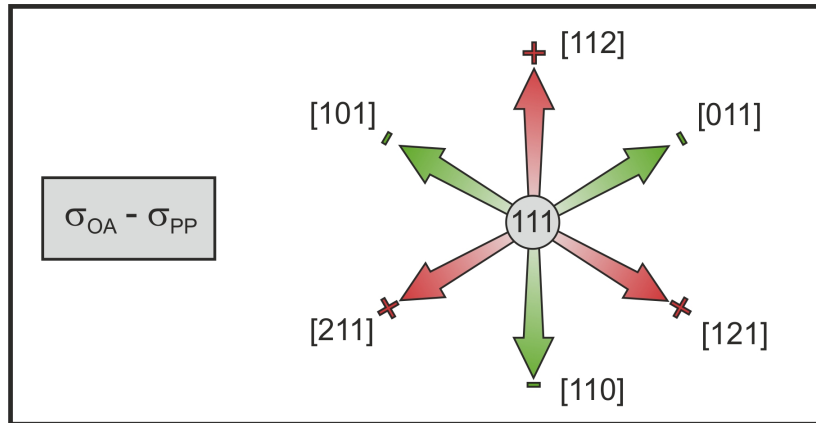


Abbildung 5.5: Beobachtete Variation der Spannungsanisotropie $\sigma_{OA} - \sigma_{PP}$ für verschiedene OA Richtungen von (111)-orientiertem Diamant. Bei einer Variation des Azimutalwinkels um jeweils 60° findet ein Vorzeichenwechsel statt [Gal16].

sind OA Verkippungen in $[110]$, $[101]$ und $[011]$ bzw. in $[112]$, $[121]$ und $[211]$ untereinander symmetrieäquivalent. Wie in Abbildung 5.5 dargestellt, wechselt somit die Anisotropie immer ihr Vorzeichen, wenn die OA Richtung azimuthal um einen Winkel von 60° gedreht wird. Zur Verringerung der Spannungsanisotropie wurde deswegen der Ansatz gewählt, Substrate mit einer OA Verkippung in Richtung $[\bar{1}\bar{1}0]$ zu verwenden. Diese liegt azimuthal genau zwischen den ersten beiden betrachteten OA Richtungen (siehe Abbildung 2.17 (a)) und könnte dementsprechend die Ausbildung anisotroper Spannungszustände verhindern.

	Wafer 1	Wafer 2	Wafer 3	Wafer 4
Orientierung	(111)	(111)	(111)	(111)
Diamant OA Winkel und Richtung	$4,3^\circ$ in $[110]$	$3,7^\circ$ in $[\bar{1}\bar{1}0]$	$4,5^\circ$ in $[110]$	$2,4^\circ$ in $[110]$
Im Detail diskutierte Proben	B, E, M	D	F, H, I	

Tabelle 5.2: Eigenschaften einiger ausgewählter Wafer. Der für Diamant angegebene OA Winkel ist der Mittelwert, der aus jeweils über 10 Einzelproben des entsprechenden Wafers bestimmt wurde.

Für die Untersuchung dieser Proben wurde ein Siliziumwafer mit einem OA Winkel von 6° in $[\bar{1}\bar{1}0]$ Richtung verwendet (Wafer 2 in Tabelle 5.2), aus dem Diamantschichten mit einem OA Winkel von $3,7^\circ$ in $[\bar{1}\bar{1}0]$ resultieren. Wie bei den bereits zuvor diskutierten OA Proben liegt auch für diese Orientierung wieder ein reduzierter OA Winkel der Diamantschicht im Vergleich zum Silizium vor. Im Gegensatz zu den anderen

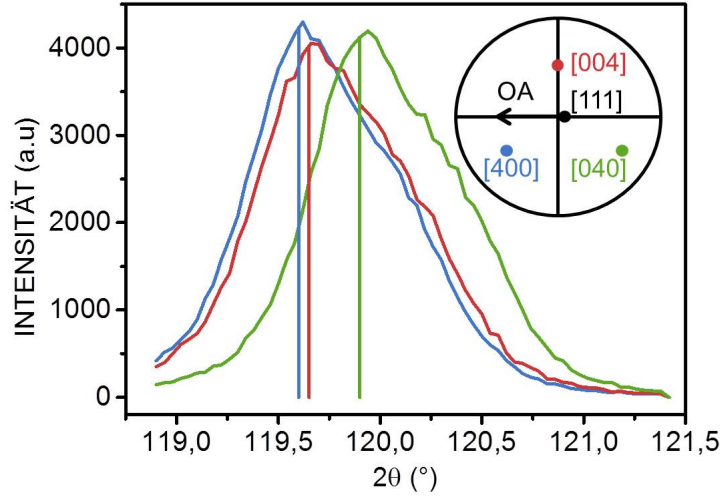


Abbildung 5.6: θ - 2θ -Scans der drei $\{004\}$ -Reflexe für eine Diamantprobe mit OA Verkip-
 pung in Richtung $[1\bar{1}0]$. Die Striche zeigen die Position der Cu $K_{\alpha 1}$ -Linie wie sie sich aus
 Kurvenfits unter Berücksichtigung des Beitrags von $K_{\alpha 2}$ ergibt.

beiden diskutierten OA Richtungen kommt es bei der Verwendung dieses Typs von Substraten zu einer weiteren Reduzierung der Symmetrie, so dass die Oberflächen dieser Diamantschichten wie in Tabelle 5.1 aufgelistet keine Symmetrieebene mehr aufweisen.

Um eine gute Vergleichbarkeit mit den zuvor analysierten OA Richtungen zu ermöglichen, wurden die Wachstumsexperimente auf diesen Substraten wiederum mit einer Methankonzentration von 4,5 % begonnen. Die θ - 2θ -Scans der drei $\{004\}$ -Reflexe bei einem nominellen Polarwinkel von $\chi = 54,7^\circ$ sind in Abbildung 5.6 exemplarisch für die Probe D (840°C, Dicke: 2,7 μm , siehe Tabelle 5.1) dargestellt. Ähnlich wie für die in Abbildung 5.1 gezeigten Messungen der Probe B ergeben sich auch hier Glanzwinkel, die von der kristallographischen Orientierung des jeweiligen Reflexes abhängen. Im Gegensatz zu den zuvor präsentierten Daten unterscheiden sich für diese Probe allerdings die θ - 2θ -Werte für jeden der $\{004\}$ -Reflexe. Bei Betrachtung der stereographischen Projektion in der Abbildung zeigt sich, dass die drei $\{004\}$ Pole durch die nicht mehr vorhandene Symmetrie der Oberfläche mit 30° , 150° bzw. 270° für (400), (040) bzw. (004) alle betraglich unterschiedliche Azimutalwinkel zur OA Richtung haben. Hieraus resultieren für sie jeweils unterschiedliche Polarwinkel von $\chi_{(400)} \approx 51,43^\circ$, $\chi_{(040)} \approx 57,8^\circ$ und $\chi_{(004)} \approx 54,2^\circ$.

Der für Probe D resultierende diagonalisierte Tensor der intrinsischen Spannungen $\vec{\sigma}_D$ ist in Gleichung (5.4) dargestellt. Wie aufgrund der unterschiedlichen 2θ -Werte der $\{004\}$ -Reflexe bereits zu erwarten war, ergibt sich auch für diese Schicht ein nicht rotationssymmetrischer Spannungszustand. Dessen Auftreten konnte bei über 20 weiteren Wachstumsexperimenten auf in $[1\bar{1}0]$ Richtung verkippten Substraten reproduziert

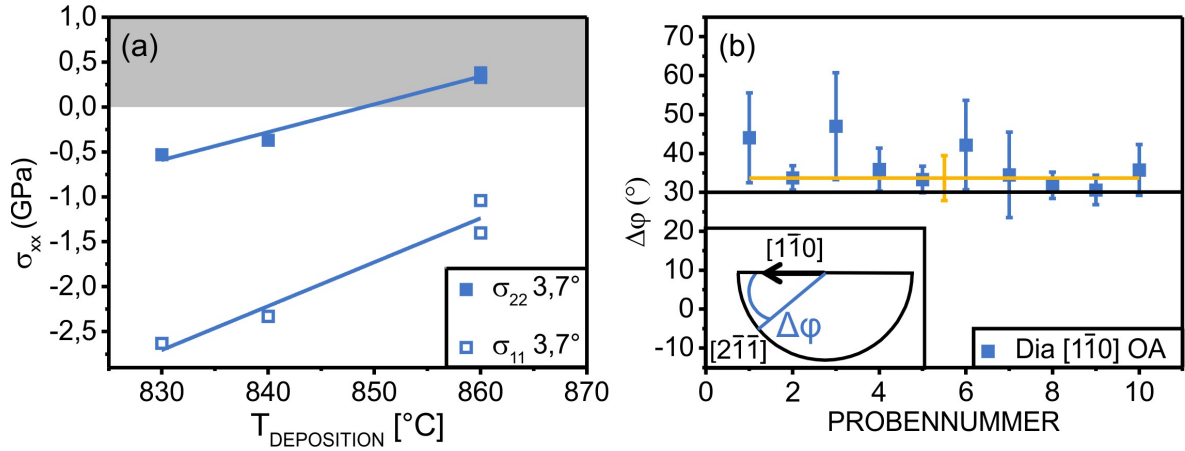


Abbildung 5.7: (a) Variation der intrinsischen Spannungskomponenten σ_{11} und σ_{22} mit der Depositionstemperatur für (111)-orientierte Diamantschichten mit OA Verkippung in Richtung $[1\bar{1}0]$. Die Linien stellen jeweils einen linearen Fit der Messpunkte dar. Die Proben wurden bei einer Methankonzentration von 4,5 % gewachsen und hatten Schichtdicken von 2 μm bis 2,7 μm . (b) Azimutalwinkel $\Delta\varphi$ zwischen einer der Hauptachsen des Spannungstensors und der projizierten OA Richtung für insgesamt 10 (111)-orientierte Diamantproben mit OA Verkippung in $[1\bar{1}0]$. Alle Proben stammen von demselben Substratwafer (Wafer 2) und BEN Prozess. Sie wurden anschließend mit verschiedenen Prozessparametern weitergewachsen. Die Größe der Fehlerbalken variiert aufgrund der unterschiedlich stark ausgeprägten Spannungsanisotropien der untersuchten Proben, was in dem in orange dargestellten gewichteten Mittelwert und dessen Standardabweichung berücksichtigt ist.

werden.

$$\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_D = \begin{pmatrix} -2,33 & 0 & 0 \\ 0 & -0,37 & 0 \\ 0 & 0 & -0,05 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

Die Temperaturabhängigkeit der beiden Hauptwerte σ_{11} und σ_{22} des diagonalisierten Spannungstensors ist in Abbildung 5.7 (a) aufgetragen. Beide Spannungskomponenten zeigen auch hier einen linearen, aber nicht parallelen Anstieg mit der Depositionstemperatur von 0,049 GPa/°C (σ_{11}) bzw. 0,031 GPa/°C (σ_{22}). Hierdurch reduziert sich die Differenz zwischen σ_{11} und σ_{22} von anfänglich 2,1 GPa bei einer Depositionstemperatur von 830°C auf etwa 1,5 GPa bei 860°C, ohne allerdings komplett zu verschwinden. Prinzipiell ist anhand der Daten zwar ein Schnittpunkt der beiden Kurven bei einer Wachstumstemperatur von ca. 950°C extrapolierbar, jedoch würden die Diamantschichten aufgrund der dort herrschenden Zugspannungen im Bereich von 3 GPa reißen oder delaminieren, was das Wachstum dicker Schichten unmöglich macht. Folglich kann die Ausbildung der Spannungsanisotropie durch die Wahl dieser OA Richtung nicht generell verhindert werden.

Ähnlich wie bei den bereits diskutierten OA Richtungen, wurde auch hier die Orientierung des Spannungstensors relativ zum Kristallkoordinatensystem analysiert.

Dabei zeigen die in Abbildung 5.7 (b) aufgetragenen Messpunkte den Azimutalwinkel $\Delta\varphi$ zwischen der projizierten OA Richtung und einer der Hauptachsen des Spannungstensors. Aus ihnen folgt, dass die Hauptachsen für Substrate von diesem Typ weder in noch senkrecht zur projizierten OA Richtung verlaufen. Stattdessen ergibt sich für $\Delta\varphi$ ein gewichteter Mittelwert von ca. 30° . Damit ist die Lage der Hauptachsen wiederum parallel und senkrecht zu einer Spiegelebene des Volumenkristalls (analog zu den vorherigen Beispielen) auch wenn die Oberfläche an sich dieses Symmetrieelement nicht mehr besitzt. Aus diesem Grund wird für diesen Substrattyp die Nomenklatur σ_{11} und σ_{22} für die beiden Hauptwerte von $\vec{\sigma}$ beibehalten.

Die für die drei betrachteten OA Richtungen bestimmte Lage der Hauptachsen der Spannungstensoren im Kristallkoordinatensystem ist in Abbildung 5.8 zusammengefasst. In der hier gewählten Auftragung repräsentiert eine längere Halbachse des ellipsenförmigen Tensors einen höheren Hauptwert, so dass σ_{OA} für $\sigma_{OA} - \sigma_{PP} > 0$ als längere Achse eingezeichnet ist. Grundlage für diese Darstellung ist die Symmetrieäquivalenz zwischen den kristallographischen $[110]$, $[101]$ und $[011]$, den $[112]$, $[121]$ und $[211]$ sowie den $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}01]$ und $[01\bar{1}]$ Richtungen. Hieraus ergibt sich für Proben mit einer OA Verkipfung in $[1\bar{1}0]$, dass die Orientierung der Hauptachsen des Spannungstensors identisch mit der ist, die für Diamantschichten mit OA Verkipfung in $[110]$ gemessen wurde.

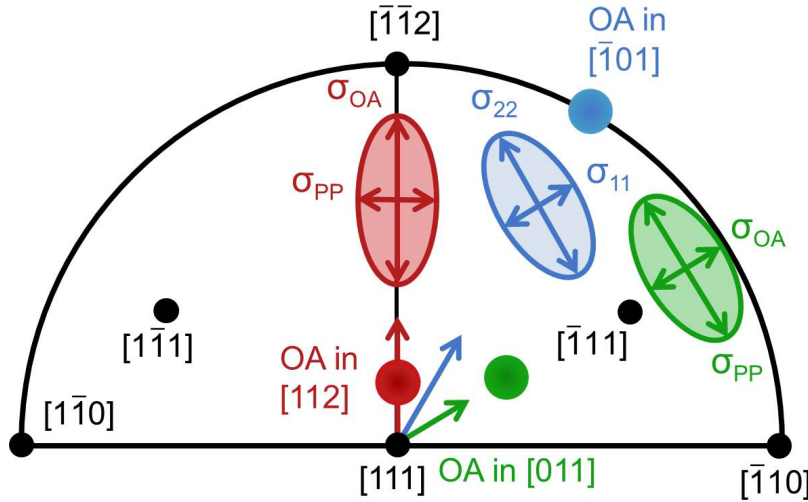


Abbildung 5.8: Zusammenfassung der Orientierungen der Spannungstensoren für die drei in dieser Arbeit analysierten OA Richtungen für (111)-orientierten Diamant.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei der gewählten Methankonzentration von 4,5% alleine durch Variation der Depositionstemperatur oder der OA Richtung keine spannungsfreien Wachstumsbedingungen gefunden werden konnten, da sich stets biaxiale, anisotrope Spannungszustände ausbilden. Da der Aufbau von intrinsischen Spannungen bei den heteroepitaktisch gewachsenen Diamantschichten zu Rissbildung

und Delaminierung führen kann, ist somit unter diesen Bedingungen kein Wachstum dicker Schichten möglich.

5.2 Aufhebung der Spannungsanisotropie durch Reduzierung des Methangehalts

Um das grundsätzliche Ziel, Bedingungen für spannungsfreies Wachstum zu finden weiter zu verfolgen, wurde als nächster Parameter die Methankonzentration variiert. Sowohl der in Kapitel 2.2.1 dargestellte α -Parameter als auch Arbeiten zum homoepitaktischen Diamantwachstum [Laz12] legen nahe, dass für das Wachstum (111)-orientierter Diamantschichten mit hoher struktureller Qualität geringere Methankonzentrationen vorteilhaft sein könnten. Aus diesem Grund wurden auf allen vier Typen von (111) Substraten Diamantschichten bei einem reduzierten Methangehalt von 2 %- 2,5 % und bei verschiedenen Temperaturen gewachsen.

Zunächst wurden auch hier wieder die intrinsischen Spannungszustände von on-axis Diamantschichten untersucht. Bei deren Analyse ergaben sich bei allen Proben analog zum Tensor der in Kapitel 5.1 diskutierten on-axis Probe A (siehe Gleichung (5.1)) nur sehr kleine Unterschiede zwischen σ_{11} und σ_{22} und damit biaxiale, rotationssymmetrische Spannungszustände. Die Abhängigkeit der intrinsischen Spannungen von der Depositionstemperatur ist in Abbildung 5.9 aufgetragen.

Ähnlich wie bei den Abhängigkeiten, die für die verschiedenen OA Substrate bei einer Methankonzentration von 4,5 % gemessen wurden, zeigt sich auch hier der Trend, dass eine Erhöhung der Depositionstemperatur die Spannung in Richtung Zugspannung verschiebt. Dieses Verhalten ist jedoch für on-axis Substrate deutlich schlechter reproduzierbar, wie die große Streuung bei den Werten zeigt. So konnten hier beispielsweise bei einer Depositionstemperatur von 875°C Proben unter nominell identischen Bedingungen und mit vergleichbaren Schichtdicken gewachsen werden, deren intrinsische Spannungen zwischen -0,7 GPa und 1,2 GPa streuten. Eine ungenaue Temperaturmessung durch das Pyrometer kann dabei als Grund für die überraschend schlechte Reproduzierbarkeit bei on-axis Proben ausgeschlossen werden. Dies belegen Experimente auf OA Substraten, bei denen die Reproduzierbarkeit in wiederholten Wachstumsexperimenten mit nominell gleichen Parametern auf $\pm 5^\circ\text{C}$ abgeschätzt werden konnte.

Diese große Streuung der Spannungswerte, deren Temperaturabhängigkeit zudem nur bedingt durch einen lineare Fit zu beschreiben ist, wurde auch für einen zweiten on-axis Wafer beobachtet. Es ist folglich davon auszugehen, dass es sich dabei um ein systematisches Phänomen handelt, für das gegenwärtig allerdings noch keine schlüssige Erklärung angegeben werden kann. Die starke Streuung der Messwerte erschwert außerdem den Vergleich mit dem Spannungstensor der Probe A (siehe Gleichung (5.1)). Somit kann

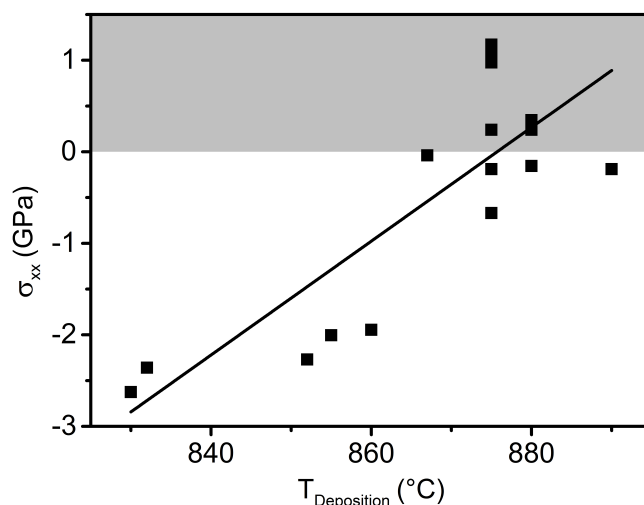


Abbildung 5.9: Variation der intrinsischen Spannungen mit der Depositionstemperatur für (111)-orientierte on-axis Diamantschichten, die bei einem Methangehalt von 2 % in der Gasphase gewachsen wurden. Jeder einzelne Datenpunkt repräsentiert dabei den an einer individuell gewachsenen Probe gemessenen Spannungszustand. Die Schichtdicken der Proben lagen zwischen 2,5 μm und 4,6 μm . Die Gerade ergibt sich aus einem linearen Fit an die Messpunkte. Ihre Steigung beträgt 0,06 GPa/ $^{\circ}\text{C}$.

nur beobachtet werden, dass höhere Methankonzentrationen die Spannungswerte bei nominell identischer Depositionstemperatur tendenziell in Richtung von Zugspannungen verschieben.

Zur Untersuchung des temperaturabhängigen Spannungsverlaufs von OA Diamantschichten wurden zunächst Substrate verwendet, deren Diamantschicht einen OA Winkel von $4,5^{\circ}$ in Richtung [110] aufweist (Wafer 3 in Tabelle 5.2). Die sich bei einer Methankonzentration von 2 % ergebende Variation von σ_{OA} und σ_{PP} mit der Depositionstemperatur ist in Abbildung 5.10 in schwarz aufgetragen. Beide Spannungskomponenten zeigen hier einen linearen Verlauf. Dabei weist die Komponente σ_{OA} mit einem Anstieg von ca. 0,06 GPa/ $^{\circ}\text{C}$ eine deutliche Temperaturabhängigkeit auf, während die gefittete Gerade für σ_{PP} fast waagrecht verläuft und diese Komponente hier nahezu temperaturunabhängig ist. Dadurch verringert sich der Betrag der Anisotropie mit steigender Temperatur von ca. 4,3 GPa bei 840°C auf 0 GPa bei 910°C , wobei dieser Nullpunkt der Anisotropie mit einem Wert von ca. -1 GPa noch deutlich im Bereich der Druckspannungen liegt. Für höhere Temperaturen steigt die Größe der Anisotropie mit invertiertem Vorzeichen wieder an.

Der Vergleich dieser Spannungswerte mit den in Abbildung 5.3 (a) dargestellten liefert zwei fundamentale Unterschiede. Zum einen ergibt sich beim niedrigeren Methangehalt durch die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der beiden Komponenten

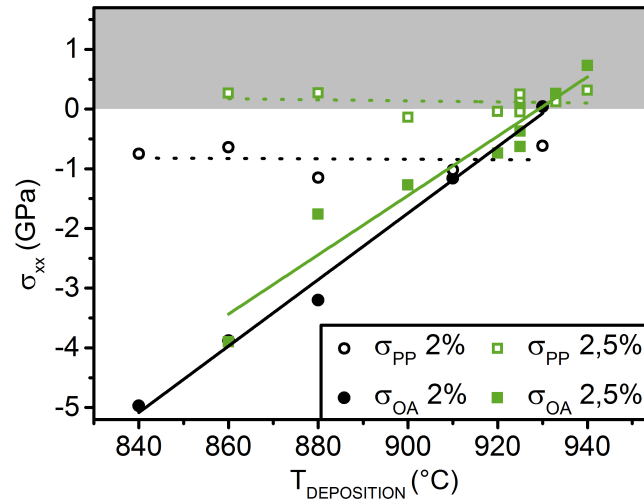


Abbildung 5.10: Variation der intrinsischen Spannungskomponenten σ_{OA} und σ_{PP} mit der Depositionstemperatur für (111)-orientierte Diamantschichten mit OA Verkipfung von $4,5^{\circ}$ in Richtung [110]. Die für die beiden Messreihen verwendeten Substrate stammen vom gleichen Substratwafer und damit vom gleichen Nukleations- und Anwachsprozess (Wafer 3 in Tabelle 5.2). Die Methankonzentrationen betrugen 2 % (schwarz) bzw. 2,5 % (grün), wobei die Linien jeweils einen linearen Fit der Messpunkte darstellen. Die Schichtdicken lagen zwischen $2,9 \mu\text{m}$ und $4,5 \mu\text{m}$.

ein Schnittpunkt, der bei 4,5 % durch den parallelen Verlauf der Kurven verhindert wird. Aufgrund der damit verbundenen Möglichkeit die Ausbildung anisotroper Spannungszustände zu verhindern ist eine Reduzierung der Methankonzentration ein vielversprechender Ansatz, um Bedingungen zu finden, die das spannungsfreie OA Wachstum von (111)-orientiertem Diamant ermöglichen. Zum anderen zeigt sich, dass die Absolutwerte von σ_{OA} und σ_{PP} in Abbildung 5.3 (a) bei nominell identischer Depositionstemperatur deutlich über den Werten der Schichten liegen, die mit 2 % CH_4 gewachsen wurden.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Methangehalt auf 2,5 % erhöht, und die intrinsischen Spannungswerte der Schichten bestimmt. Diese sind in Abbildung 5.10 in grün über der Depositionstemperatur aufgetragen. Auch für sie ergibt sich ein linearer Verlauf über der Temperatur, bei dem σ_{OA} mit einem Anstieg von $0,05 \text{ GPa}/^{\circ}\text{C}$ wieder eine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigt. Die Komponente σ_{PP} liefert erneut einen nahezu waagrechten Verlauf.

Der Vergleich mit der Probenserie bei einem Methangehalt von 2 % ergibt für beide Komponenten nahezu unveränderte Steigungen. Ähnliches gilt für die Absolutwerte von σ_{OA} , die durch die Erhöhung der Methankonzentration nur leicht in Richtung Zugspannung verschoben werden. Für die Messwerte von σ_{PP} beträgt diese Verschiebung in Richtung Zugspannung dagegen ca. 1 GPa. Als Folge hiervon wird der Nullpunkt der

Spannungsanisotropie erst bei einer Temperatur von etwa 925°C erreicht. Er fällt dabei mit dem Nullpunkt der intrinsischen Spannungen zusammen.

Mit den zuletzt beschriebenen Prozessparametern wurden erstmals Bedingungen gefunden, die ein spannungsfreies Wachstum von (111)-orientiertem Diamant auf OA Substraten ermöglichen. Hierfür müssen die Wachstumstemperatur und die Gaszusammensetzung sehr präzise aufeinander abgestimmt werden. Andernfalls kommt es insbesondere aufgrund der teilweise großen Steigungen der Spannungskomponenten im Bereich von 0,06 GPa/°C zu hohen intrinsischen Spannungen, die das Wachstum intakter, dicker Schichten verhindern.

Die Entwicklung der Spannungsanisotropie bei niedrigen Methankonzentrationen von 2 % bzw. 2,25 % wurde daraufhin auch für die anderen beiden OA Richtungen in [110] und $[1\bar{1}0]$ (Wafer 2 in Tabelle 5.2) untersucht. Die OA Winkel der Diamantschichten betrugen hierbei jeweils 3,7°. Die resultierenden intrinsischen Spannungswerte sind in Abbildung 5.11 (a) und (b) aufgetragen. In beiden Fällen ergeben sich wiederum unterschiedliche Steigungen für die beiden Spannungskomponenten, durch die es bei den gewählten Bedingungen jeweils zu einer Aufhebung der Spannungsanisotropie im Bereich des Spannungsnullpunkts kommt.

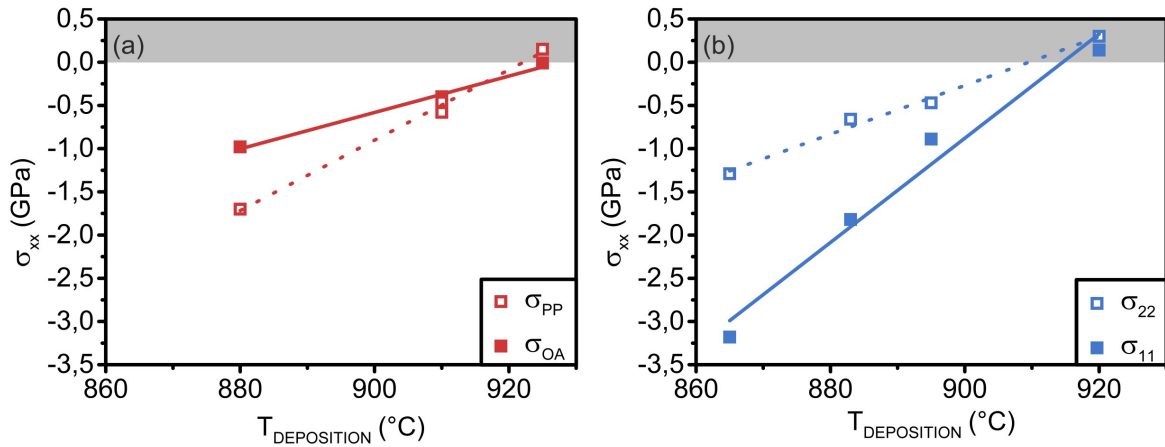


Abbildung 5.11: Variation der intrinsischen Spannungskomponenten $\sigma_{OA/11}$ und $\sigma_{PP/22}$ mit der Depositionstemperatur für (111)-orientierte Diamantschichten mit OA Verkippung in Richtung (a) [110] bei einer Methankonzentration von 2 % und (b) $[1\bar{1}0]$ bei einer Methankonzentration von 2,25 %. Die Linien stellen in beiden Graphen jeweils einen linearen Fit der Messpunkte dar. Die Schichtdicken lagen zwischen 2,3 μm und 3,3 μm .

Der in den Abbildungen 5.3 (a) bzw. 5.10 bereits zu erkennende Einfluss des Methangehalts bzw. des absoluten OA Winkels auf den Verlauf der beiden Spannungskomponenten wurde in separaten Messreihen untersucht. Hierfür wurden zunächst vier verschiedene Methankonzentrationen (2 %, 2,25 %, 2,5 % und 4,5 %) verwendet und die hieraus resultierenden Spannungswerte in Abbildung 5.12 über der Depositionstemperatur aufgetragen. Bei 2 % bzw. 2,25 % CH_4 ergeben sich auch hier deutlich unterschiedliche

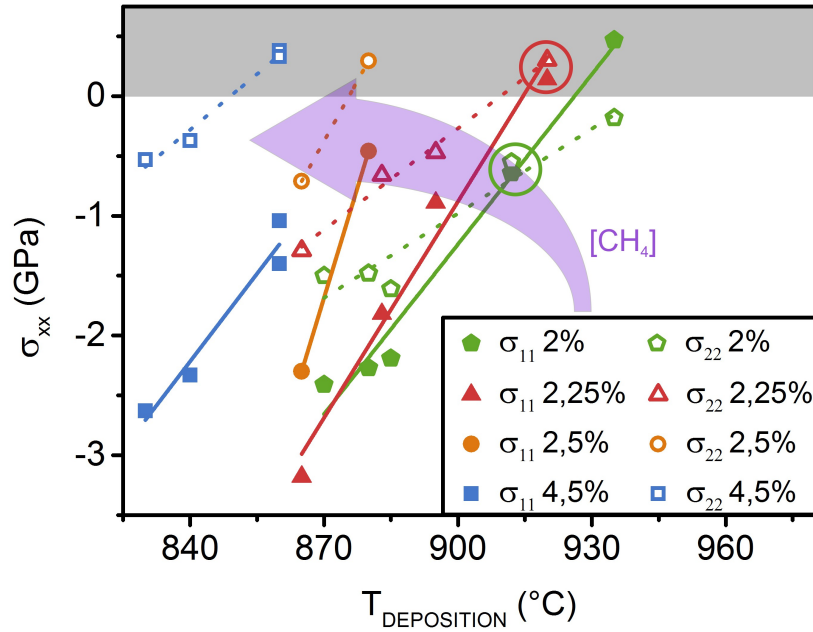


Abbildung 5.12: Variation der intrinsischen Spannungskomponenten σ_{11} und σ_{22} mit der Depositionstemperatur für (111)-orientierte Diamantschichten mit OA Verkippung in Richtung $[1\bar{1}0]$. Alle Proben stammen vom selben Substratwafer, d.h. sie wurden gleichzeitig bekeimt und angewachsen. Die einzelnen Probenreihen unterscheiden sich in der Methankonzentrationen, die zwischen 2 % und 4,5 % variiert wurde. Die Linien stellen einen linearen Fit der Messpunkte dar, während der Pfeil die Veränderung der Methankonzentration veranschaulicht. Die Schichtdicken lagen zwischen von 2,0 μm und 3,9 μm .

Steigungen für σ_{11} und σ_{22} sowie ein Schnittpunkt nahe des Spannungsnullpunkts. Bei 4,5 % CH_4 in der Gasphase zeigen die Steigungen dagegen die bereits in Abbildung 5.7 (a) präsentierten nahezu identischen Werte.

Des weiteren kommt es durch die Erhöhung der Methankonzentration zu einer Verschiebung der beiden Spannungskomponenten in Richtung Zugspannung, die für eine Steigerung von 2 % auf 2,5 % bei 880°C nahezu 2 GPa beträgt. Eine weitere Erkenntnis aus den in Abbildung 5.12 gezeigten Messreihen besteht darin, dass auch hier der Nullpunkt der Anisotropie ähnlich wie bei der Probenreihe in Abbildung 5.10 durch leichte Variationen der Prozessbedingungen auf den Spannungsnullpunkt verschoben werden kann. Aus technischer Sicht erleichtern die in Abbildung 5.12 gefundenen Zusammenhänge somit die systematische Bestimmung von Wachstumsbedingungen, die die Ausbildung intrinsischer Spannungen verhindern.

Um den Einfluss des absoluten OA Winkels der Wachstumsoberfläche auf die Größe der Anisotropie zu studieren, wurden die drei in Tabelle 5.2 aufgeführten Wafer mit OA Verkippungen (der Diamantschicht) von 2,4° (Wafer 4), 4,3° (Wafer 1) und 4,5° (Wafer 3) in Richtung $[110]$ verwendet. Die Diamantschichten wurden bei einem konstanten Methangehalt von 2 % abgeschieden und die Temperaturverläufe der intrinsischen

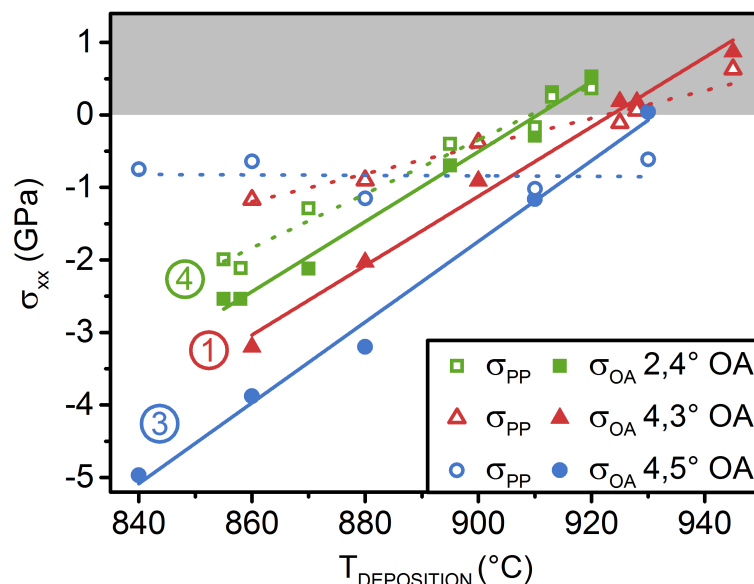


Abbildung 5.13: Variation der intrinsischen Spannungskomponenten σ_{OA} und σ_{PP} mit der Depositionstemperatur für (111)-orientierte Diamantschichten mit unterschiedlichen Winkeln für die OA Verkipfung in Richtung [110]. Die Geraden entsprechen linearen Fits der Messpunkte. Die Methankonzentration betrug bei allen Schichten 2 %, die Schichtdicken variierten zwischen 2,1 μm und 3,8 μm . Die Zahlen in Kreisen geben die Wafernummern an.

Spannungen in Abbildung 5.13 aufgetragen.

Bei allen drei Messreihen zeigt sich auch hier eine lineare Abhängigkeit zwischen den beiden Spannungskomponenten und der Depositionstemperatur. Für σ_{OA} ergibt sich bei der Erhöhung des OA Winkels eine Verschiebung zu niedrigeren Spannungswerten, wobei die Steigung dieser Komponente wie in Tabelle 5.3 zusammengefasst bei den drei Messreihen nahezu konstant bleibt. Im Gegensatz hierzu verringert sich die Steigung von σ_{PP} bei steigendem OA Winkel, so dass die Spannungswerte im Fall der OA Verkipfung um 4,5° unabhängig von der Temperatur sind (waagrechter Verlauf). Aus diesem unterschiedlichen Verhalten der beiden Spannungskomponenten resultiert, dass der Wert der Anisotropie bei niedriger Temperatur mit zunehmendem OA Winkel anwächst. Dieser Trend wurde bereits in Abbildung 5.3 für eine Methankonzentration von 4,5 % beobachtet.

Um mehrere 100 μm dicke Diamantschichten in vertretbaren Prozesszeiten abzuscheiden ist neben Bedingungen, die spannungsfreies Wachstum ermöglichen auch eine möglichst hohe Wachstumsrate von zentraler Bedeutung. Diese ist in Abbildung 5.14 für Diamantschichten mit vier verschiedenen OA Winkeln (on-axis bzw. 2,4°, 4,3°, 4,5° OA in Richtung [110]) verglichen. Der für jeden Substrattyp dargestellte Temperaturbereich deckt jeweils die Prozessbedingungen ab, die bei der Deposition noch keine starken intrinsischen Zugspannungen verursachen.

Die Wachstumsrate der OA Diamantschichten steigt mit der Depositionstemperatur

	Wafer 4	Wafer 1	Wafer 3
OA Winkel in Richtung [110]	2,4°	4,3°	4,5°
Steigung σ_{OA} (GPa/°C)	0,048	0,048	0,056
Steigung σ_{PP} (GPa/°C)	0,037	0,020	-0,003

Tabelle 5.3: Temperaturabhängigkeiten der beiden Spannungskomponenten σ_{OA} und σ_{PP} für die in Abbildung 5.13 gezeigten Verläufe. Der OA Winkel gibt jeweils die Verkipfung der Diamantoberfläche in Richtung [110] an.

stark an, während dieser Effekt für on-axis Schichten nur sehr schwach ausgeprägt ist. Dabei ist die Rate bei nominell identischer Temperatur für OA Schichten zum Teil deutlich höher. Der Unterschied zwischen den gemessenen maximalen Raten wird durch die beim Wachstum auf OA Substraten signifikant höheren verwendbaren Temperaturen weiter verstärkt. Somit liegt der gemessene Maximalwert für eine OA Probe in Abbildung 5.14 um einen Faktor von 2,6 über dem für on-axis Schichten. Die höchste im Rahmen dieser Arbeit für eine rissfreie on-axis Probe gemessene Wachstumsrate beträgt 0,64 $\mu\text{m/h}$ und wurde für eine Methankonzentration von 4,5 % bei einer Temperatur von 860°C erreicht. Ihre Dicke lag allerdings lediglich bei $\sim 3 \mu\text{m}$. Demgegenüber steht eine Wachstumsrate von 1,15 $\mu\text{m/h}$, gemessen über eine Prozessdauer von 9 Tagen für eine Diamantschicht mit einem OA Winkel von 4,5° in Richtung [110]. Die resultierende Schichtdicke betrug 250 μm (Probe M in Tabelle 8.1).

Zur Abscheidung von Schichten im Dickenbereich von mehreren 100 μm ist allerdings auch diese maximal erreichte Wachstumsrate noch sehr gering. Aufgrund der beobachteten Trends bieten weder die Erhöhung der Depositionstemperatur, noch des Methangehalts eine zielführende Strategie um das Wachstum von heteroepitaktischen (111)-orientierten Diamantschichten zu beschleunigen. Als weitere Alternative, die speziell beim Diamantwachstum auf der (001) Oberfläche häufig verwendet wird, wurde deshalb die Zugabe von Stickstoff zum CVD Gasgemisch untersucht. Auf (001) Oberflächen erhöhen bereits einige ppm des Gases die Depositionsrate [Dun09] und stabilisieren die (001) Textur [Loc94]. Der Einfluss von Stickstoff auf das (111)-orientierte Diamantwachstum wurde anhand von Schichten mit einer OA Verkipfung von 2,5° in Richtung [110] analysiert. Hierfür wurde die Temperaturabhängigkeit der intrinsischen Spannungen sowie die Wachstumsraten bei einer Methankonzentration von 2 % bestimmt. Zusätzlich wurde bei gleichem Methangehalt eine 2,9 μm dicke Probe bei einer Tem-

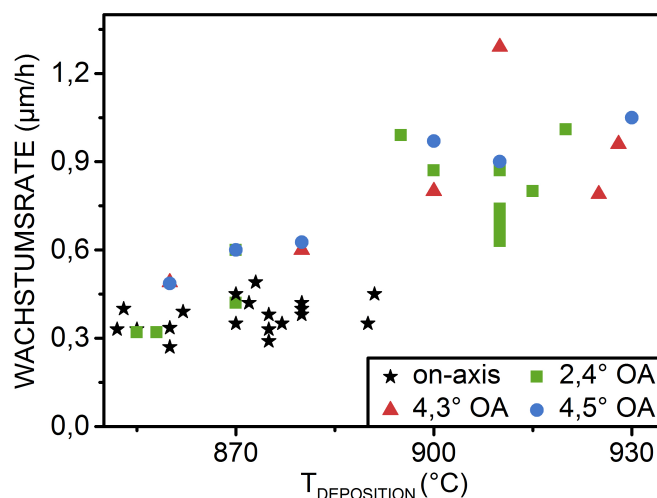


Abbildung 5.14: Vergleich der Wachstumsraten gemessen für mehrere Serien von Diamantschichten mit unterschiedlichen OA Winkeln zwischen 0° und 4,5°. Die Richtung der Verkipfung war für alle Schichten in [110] (Wafer 1, 3 und 4 in Tabelle 5.2). Die verwendete Methankonzentration im Prozessgas betrug 2%.

peratur von 840°C gewachsen, bei der 100 ppm Stickstoff zum Prozessgas hinzugefügt wurden. Die resultierenden Messergebnisse sind in Abbildung 5.15 aufgetragen.

Die stickstofffrei gewachsenen Proben zeigen die bei niedriger Methankonzentration stets beobachteten unterschiedlichen Steigungen von σ_{OA} und σ_{PP} , die hier zu einem Spannungsnullpunkt bei ca. 900°C führen. Dagegen entstehen bei der unter Zugabe von 100 ppm Stickstoff gewachsenen Schicht bereits bei einer Depositionstemperatur von 840°C hohe intrinsische Zugspannungen von 1,5 GPa bzw. 1,8 GPa. Diese haben bei der betrachteten Probe bereits zu einem ausgeprägten Rissnetzwerk geführt. Dies legt nahe, dass ein Teil der aufgebauten Spannungen bereits relaxiert ist und die Messwerte somit nur noch einen nicht mehr zu quantifizierenden Anteil der bei diesen Prozessbedingungen tatsächlich entstandenen Zugspannungen darstellen.

Dennoch lässt sich der enorme Einfluss, den die Zugabe bereits kleiner Mengen Stickstoff hier auf die Ausbildung intrinsischer Spannungen hat, anhand der präsentierten Messdaten erkennen. Die Extrapolation der beiden linearen Fits liefert für das stickstofffreie Wachstum bei 840°C zu erwartende Spannungen von -4,3 GPa bzw. -2,5 GPa für σ_{OA} bzw. σ_{PP} . Diese Werte liegen somit 5,8 GPa bzw. 4,3 GPa unter den Spannungen der Probe, die mit 100 ppm Stickstoff in der Gasphase gewachsen wurde. Wegen der partiellen Relaxation durch Rissbildung sind die tatsächlichen Unterschiede sogar noch größer.

Die Wachstumsrate der (111)-orientierten Schichten wird ähnlich stark durch die Zugabe von Stickstoff beeinflusst. Beim Vergleich der in schwarz dargestellten Messwerte

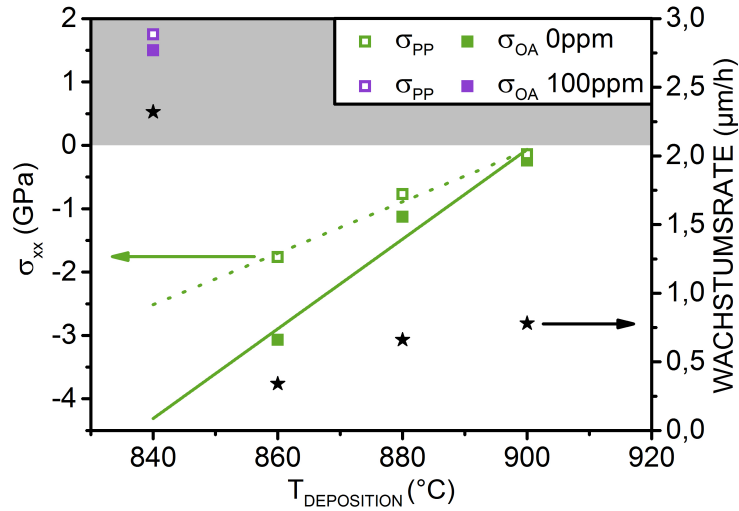


Abbildung 5.15: Vergleich der intrinsischen Spannungen, die sich beim Wachstum (111)-orientierter Diamantschichten ohne (grün) und unter Zugabe von 100 ppm Stickstoff zur Gasphase (lila) bei verschiedenen Depositionstemperaturen ausbilden. Die Methankonzentration betrug bei allen Proben 2 %, während die Schichtdicken im Bereich von 2,2 μm bis 3,1 μm lagen. Die schwarzen Datenpunkte geben die Wachstumsrate der jeweiligen Proben an.

in Abbildung 5.15 ergibt sich für die Stickstoffprobe bei 840°C ein um den Faktor 3 beschleunigtes Wachstum relativ zu der bei 900°C abgeschiedenen, stickstofffreien Schicht. Aufgrund dieser deutlich schnelleren Deposition wurden weitere Versuche mit geringeren Stickstoffkonzentrationen von 20 ppm bzw. 30 ppm durchgeführt. Allerdings konnte auch hier die Rissbildung bei Temperaturen im Bereich von 830°C nicht verhindert werden, so dass dicke Proben oft delaminiert sind.

5.3 Diskussion und Zusammenfassung

Für die in dieser Arbeit untersuchten (111)-orientierten Diamantschichten wurde gezeigt, dass sich beim on-axis Wachstum stets rotationssymmetrische, biaxiale Spannungszustände ergeben. Dagegen treten bei der Deposition auf Vizinalflächen in der Regel nicht rotationssymmetrische Spannungszustände auf, die spannungsfreies Wachstum verhindern. Das Auftreten dieser Anisotropie ist bei hohen Methankonzentrationen von 4,5 % besonders stark ausgeprägt.

Bei Reduzierung des Methangehalts auf 2 % - 2,5 % verändert sich die Temperaturabhängigkeit der beiden Hauptkomponenten des Spannungstensors derart, dass die beiden Komponenten bei bestimmten Temperaturen nun auch gleiche Werte annehmen können, was ein Verschwinden der Anisotropie bedeutet. Durch Feintuning der

Wachstumsparameter lässt sich zudem erreichen, dass der Nullpunkt der Anisotropie bei 0 GPa liegt. Die hierfür notwendigen genauen Werte für die Temperatur und die Methankonzentration müssen für jeden Wafer individuell durch das Wachstum einiger Kalibrierproben bestimmt werden. Dabei können die verschiedenen OA Richtungen und Winkel den Verlauf der Spannungskurven sehr stark beeinflussen. So steigt die Differenz der Steigungen zwischen σ_{OA} und σ_{PP} wie in Abbildung 5.13 zu sehen mit größer werdendem OA Winkel an, was zu einer wachsenden Größe der Anisotropie führt. Im Gegenzug weisen die Steigungen der beiden Komponenten in der Probenserie mit dem geringsten OA Winkel die kleinsten Unterschiede auf. Da die Ausbildung anisotroper Spannungszustände eindeutig auf die Verwendung von Substraten mit einer OA Verkipfung zurückgeführt werden konnte, nähern sich die Spannungseigenschaften der Diamantschichten für kleiner werdende OA Winkel immer mehr dem isotropen Spannungszustand von on-axis Schichten an (siehe Tensor in Gleichung (5.1)).

Die entstehenden hohen Wachstumsspannungen sind der begrenzende Faktor für die Synthese stabiler Schichten, wobei insbesondere die anisotropen Spannungszustände beim OA Wachstum die Verhältnisse stark verkomplizieren. Um das Auftreten temperaturabhängiger intrinsischer Spannungen zu erklären, ist die bereits früher gemachte Beobachtung einer Korrelation zwischen dem Betrag der Spannungen und der Höhe der Versetzungsdichte [Fis13] hilfreich. Im Fall der hier betrachteten dünnen Schichten kann davon ausgegangen werden, dass noch sehr hohe Versetzungsdichten vorliegen, die in Kapitel 9.2 genauer quantifiziert werden. Dementsprechend ist es naheliegend, auch hier einen signifikanten Beitrag des von Fischer *et al.* vorgeschlagenen Mechanismus des effektiven Versetzungskletterns (siehe Kapitel 2.3) anzunehmen, wobei hierfür noch die direkten Nachweise fehlen. Darüber hinaus wird noch ein Mechanismus zur Erklärung der Ausbildung der anisotropen Spannungszustände benötigt. Diese beiden Fragestellungen werden in Kapitel 7 anhand von TEM Analysen systematisch untersucht.

Trotz der sich ausbildenden komplexen Spannungszustände ist das OA Wachstum für die Herstellung von Schichten mit Dicken von einigen 100 μm deutlich zielführender als die Deposition auf on-axis Substraten. Zum einen verhindert die insbesondere in Abbildung 5.9 beobachtete große Streuung der intrinsischen Spannungen eine gezielte Abscheidung bei Prozessbedingungen, die deren Ausbildung reproduzierbar verhindern. Zum anderen ist die maximale Wachstumsrate, die bei den hier durchgeführten on-axis Experimenten erzielt werden konnte, um einen Faktor 3 kleiner als für die entsprechenden OA Wachstumsprozesse. In beiden Fällen wurden dabei unabhängig voneinander die Parameter für spannungsfreies Wachstum optimiert (siehe Abbildung 5.14).

Die erhöhte Depositionsrate beim OA Wachstum ist allgemein von großem technologischen Interesse. Anschaulich lässt sie sich dadurch erklären, dass für den Beginn einer neuen Netzebene eine Nukleationsbarriere zu überwinden ist. Dieser ratenbegrenzende Schritt entfällt bei OA Substraten weitgehend, da in einem definierten Abstand (gegeben

durch den OA Winkel) immer bereits begonnene Netzebenen vorhanden sind, an die eine Anlagerung von Wachstumsspezies erfolgen kann. Dabei findet ein kontinuierlicher lateraler step-flow Prozess statt.

Die Zugabe von Stickstoff zum Prozessgas führt ähnlich wie beim Diamantwachstum auf der (001) Oberfläche auch bei der Deposition von (111) Diamant zu einer deutlichen Erhöhung der Wachstumsrate. Diese kann nach Butler *et al.* über eine vom Stickstoff verursachte Veränderung des in Kapitel 2.2.5 dargestellten Mechanismus des (111)-orientierten Diamantwachstums erklärt werden. Dabei spielt das Radikal CN als zweiatomiges Adsorbat eine zentrale Rolle, um die Ausbildung der dreiatomigen Brücke, die auf (111) Oberflächen als Nukleationskeim für die nächste Wachstumsschicht dient, zu begünstigen. Durch die Anbindung dieses Radikals werden die Lebenszeiten kohlenstoffhaltiger Adsorbate auf der Oberfläche verlängert, und somit die Wachstumsrate erhöht [But08].

Dieser Oberflächeneffekt könnte zudem das Abknickverhalten von Versetzungslinien an der Wachstumsfront verändern. Damit würde er eine mögliche Erklärung für den drastischen Einfluss liefern, den die Zugabe von Stickstoff auf die Ausbildung intrinsischer Spannungen hat. Aufgrund der hohen Zugspannungen ist der Einsatz von Stickstoff keine sinnvolle Strategie zur Herstellung dicker (111)-orientierter Diamantschichten, weshalb die zugrunde liegenden Mechanismen nicht weiter untersucht wurden.

Ein weiterer Effekt, der bei der Abscheidung von (111)-orientiertem Diamant durch die Zugabe von Stickstoff zur Gasphase entsteht, ist die Ausbildung von Zwillingen, die sich negativ auf die Kristallqualität auswirken. Für die in dieser Arbeit analysierten Proben werden dabei, wie später in Kapitel 9.3.4 gezeigt wird, nahezu ausschließlich Durchdringungszwillinge beobachtet. Durch sie kann sich die Wachstumsorientierung für Diamant bei zu hohem Stickstoffgehalt weiter weg von [111] hin zu [001] verändern. Für die in Abbildung 5.15 dargestellte Probe wird der Grad der Verzwillingung später über Röntgenmessungen abgeschätzt (siehe Abbildung 9.12 (b)). Dabei ergibt sich, dass zwar bereits eine leichte Verzwillingung vorliegt, die Schicht aber dennoch von der epitaktischen Texturkomponente dominiert ist. Somit können die hier gewonnen Ergebnisse zu den intrinsischen Spannungen und der Wachstumsrate als signifikant angesehen werden.

5.4 Spannungsanalyse mittels Mikro-Ramanspektroskopie

Mit Hilfe der Mikro-Ramanspektroskopie können auf die in Kapitel 3.3.1 beschriebene Weise Dehnungen auf mikroskopischer Skala im Kristall analysiert werden. Dehnungen des Kristallgitters führen zu einer Verschiebung der Phononenfrequenzen, die mittels

Mikro-Ramanspektroskopie für die optischen Phononen am Γ -Punkt auch für kleine Probenvolumina von $< 1 \mu\text{m}^3$ gemessen werden kann. Im Gegensatz zur Röntgendiffraktometrie, bei der durch Messung einer hinreichenden Anzahl von Netzebenenabständen der komplette Dehnungs-/Spannungstensor auf systematische Weise ermittelt werden kann, ist dies mittels Ramanspektroskopie im allgemeinen Fall nicht möglich. Nur für wenige Sonderfälle mit hoher Symmetrie (hydrostatischer Druck, sowie uniaxiale und biaxiale rotationsymmetrische Spannungen mit Hauptachsen in niedrigindizierte Kristallrichtungen) gab es bisher Berechnungen, über die die Absolutwerte der Komponenten des Spannungstensors aus den Verschiebungen der Ramanlinie bestimmt wurden. Für die beiden Fälle, in denen die $[111]$ Richtung die Symmetrieachse bildet, ergibt sich eine teilweise Aufhebung der Entartung der drei Phononen am Γ -Punkt, aus der Frequenzverschiebungen $\Delta\omega_1$ und $\Delta\omega_2 = \Delta\omega_3$ resultieren. Die zugehörigen Eigenvektoren \vec{v}_1 , \vec{v}_2 und \vec{v}_3 verlaufen parallel zu den Achsen des Probenkoordinatensystems (siehe Vektoren in Gleichung (5.5)).

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{v}_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -2 \end{pmatrix} \quad \vec{v}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

Aus den Eigenwerten dieser hochsymmetrischen Fälle resultiert die Existenz eines Phononensingulets ($\Delta\omega_1$) und eines Phononendubletts ($\Delta\omega_2$ und $\Delta\omega_3$). Für diese müssen jeweils Koeffizienten τ berechnet werden, die das Verhältnis zwischen den Verschiebungen $\Delta\omega$ der Ramanlinien und den zugehörigen Spannungszuständen angeben. Im Falle der uniaxialen Spannung in $[111]$ Richtung ergeben sich für diese Werte von $\tau_{\text{Singulett}} = -0,40 \frac{\text{GPa}}{\text{cm}^{-1}}$ und $\tau_{\text{Dublett}} = -2,97 \frac{\text{GPa}}{\text{cm}^{-1}}$, während der rotationssymmetrische biaxiale Spannungszustand in der (111) Ebene $\tau_{\text{Singulett}} = -1,49 \frac{\text{GPa}}{\text{cm}^{-1}}$ bzw. $\tau_{\text{Dublett}} = -0,35 \frac{\text{GPa}}{\text{cm}^{-1}}$ liefert.

Ziel dieses Teils der vorliegenden Arbeit ist es nun zu prüfen, ob sich mit Hilfe der Mikro-Ramanspektroskopie auch komplexere Spannungszustände quantitativ analysieren lassen. Insbesondere sollen dabei die anisotropen Spannungszustände untersucht werden, die sich wie in Kapitel 5.1 dargestellt häufig beim OA Wachstum von (111) -orientiertem Diamant ergeben.

Die Untersuchung gliedert sich dabei in folgende Abschnitte:

1. Auswahl dreier (111) -orientierter Proben E, F und G mit unterschiedlich stark anisotropen biaxialen Spannungszuständen, für die über Röntgenbeugung ermittelte Dehnungs- und Spannungstensoren vorliegen
2. Lösen der Säkulargleichung (3.8) für jede der Proben und Bestimmung der theoretischen Frequenzverschiebungen der Phononen und der zugehörigen Eigenvektoren

3. Berechnung der Ramantensoren für jede Probe und Bestimmung der Intensität der einzelnen Phononen in drei verschiedenen Streugeometrien SG 1-3
4. Vergleich der berechneten Linienverschiebungen und Intensitäten mit den Mikro-Ramanspektren der Proben in den drei Streugeometrien SG 1-3
5. Bestimmung von systematischen Zusammenhängen zwischen der Frequenzverschiebung der drei Phononen und den intrinsischen Spannungszuständen der Diamantschichten
6. Quantitative Bestimmung des intrinsischen Spannungszustands der Probe F über Mikro-Ramanmessungen

In einem ersten Schritt wurden drei unterschiedlich stark anisotrop verspannte (111)-orientierte Schichten mit Dicken im Bereich von 3 µm bis 3,5 µm ausgewählt. Die ersten beiden Proben E und F haben eine OA Verkipfung von 4,3° bzw. 4,5° in Richtung [110] und stammen von Wafer 1 bzw. Wafer 3 (siehe Tabelle 5.2). Die dritte Probe G hat einen OA Winkel von 3,7° in Richtung [112]. Für die Ausbildung der Spannungszustände waren die OA Winkel von fundamentaler Bedeutung. In der nachfolgenden Analyse werden die geringfügigen Abweichungen der Probenoberflächen von der (111) Ebene dagegen durchweg vernachlässigt.

Von den drei Schichten wurden zunächst mittels Röntgenbeugung die Dehnungstensoren $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}_E$, $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}_F$ und $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}_G$ sowie ihre Spannungstensoren $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_E$, $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_F$ und $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_G$ bestimmt (siehe Tensoren in den Gleichungen (5.6) - (5.8)).

$$\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}_E^{\text{KKS}} = \begin{pmatrix} 1,3 & -4,8 & 4,3 \\ -4,8 & 1,3 & 4,3 \\ 4,3 & 4,3 & -9,9 \end{pmatrix} \cdot 10^{-4} \quad \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_E^{\text{PKS}} = \begin{pmatrix} -1,5 & 0 & 0 \\ 0 & 0,6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ GPa} \quad (5.6)$$

$$\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}_F^{\text{KKS}} = \begin{pmatrix} -7,2 & -2,8 & 13,3 \\ -2,8 & -7,2 & 13,3 \\ 13,3 & 13,3 & -26,7 \end{pmatrix} \cdot 10^{-4} \quad \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_F^{\text{PKS}} = \begin{pmatrix} -4,6 & 0 & 0 \\ 0 & -0,9 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ GPa} \quad (5.7)$$

$$\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}_G^{\text{KKS}} = \begin{pmatrix} -11,5 & 8,1 & 4,8 \\ 8,1 & -11,5 & 4,8 \\ 4,8 & 4,8 & -7,4 \end{pmatrix} \cdot 10^{-4} \quad \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_G^{\text{PKS}} = \begin{pmatrix} -1,6 & 0 & 0 \\ 0 & -2,4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ GPa} \quad (5.8)$$

Dabei ist zu beachten, dass die gezeigten Spannungstensoren $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ im Probenkoordinatensystem (PKS) angegeben sind, dessen x'-, y'- bzw. z'-Achsen in Richtung $[\bar{1}1\bar{2}]$, $[\bar{1}10]$

bzw. [111] zeigen. Die Diagonalisierung der mittels XRD bestimmten Spannungstensoren liefert für die Tensorhauptachsen nur einen vernachlässigbar kleinen Unterschied zu den Koordinatenachsen x' , y' und z' . Es ist deshalb gerechtfertigt mit diesen als Tensorachsen in der Analyse fortzufahren. Da die Ramananalyse bei Raumtemperatur erfolgt, sind hier für die Spannungstensoren ebenfalls die bei Raumtemperatur vorliegenden Werte angegeben, um eine direkte Vergleichbarkeit zwischen den beiden Messtechniken zu gewährleisten.

Die Dehnungstensoren $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}$ sind dagegen im Kristallkoordinatensystem (KKS) angegeben, das aus den Achsen [100], [010] und [001] aufgebaut ist. Für sie wurden allerdings nicht die direkt per XRD bestimmten Dehnungszustände verwendet. Stattdessen wurden ihre Komponenten ε_{ij} aus den diagonalisierten Spannungstensoren berechnet. Diese Werte können direkt in die für das Kristallkoordinatensystem definierte Säkulargleichung (3.8) eingesetzt werden. Die Lösung des Eigenwertproblems erlaubt es nun für die drei Proben über Gleichung (3.9) die theoretischen Werte $\Delta\omega_{\text{ber}}$ der durch ihren jeweiligen Dehnungszustand verursachten, zusätzlichen Verschiebungen der Ramanlinie zu berechnen. Die Ergebnisse sind für die jeweils drei Phononen in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Die zugehörigen Eigenvektoren sind ebenfalls angegeben (siehe Vektoren in Gleichungen (5.9) - (5.11)). Es zeigt sich, dass für alle drei Proben jeweils drei Phononenpeaks zu erwarten sind. Dementsprechend sollte die Entartung der Phononen aufgrund der nicht rotationssymmetrischen, biaxialen Spannungszustände komplett aufgehoben sein.

	$\Delta\omega_{\text{ber,Ph1}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta\omega_{\text{ber,Ph2}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta\omega_{\text{ber,Ph3}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
Probe E	0,1	3,3	-0,5
Probe F	1,7	11,2	4,7
Probe G	1,3	5,1	6,4

Tabelle 5.4: Aus den röntgenographischen Dehnungsmessungen theoretisch berechnete Verschiebungen der drei Phononen (Ph1 - 3) für die Proben E - G. Die Werte $\Delta\omega_{\text{ber}}$ stellen dabei die Eigenwerte der Säkulargleichung der jeweiligen Probe dar.

$$\vec{v}_{1,E} = \begin{pmatrix} 0,46 \\ 0,46 \\ 0,76 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_{2,E} = \begin{pmatrix} -0,53 \\ -0,53 \\ 0,65 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_{3,E} = \begin{pmatrix} -0,71 \\ 0,71 \\ 0 \end{pmatrix} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

$$\vec{v}_{1,F} = \begin{pmatrix} 0,52 \\ 0,52 \\ 0,68 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_{2,F} = \begin{pmatrix} -0,48 \\ -0,48 \\ 0,73 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_{3,F} = \begin{pmatrix} -0,71 \\ 0,71 \\ 0 \end{pmatrix} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

$$\vec{v}_{1,G} = \begin{pmatrix} 0,60 \\ 0,60 \\ 0,52 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_{2,G} = \begin{pmatrix} -0,37 \\ -0,37 \\ 0,85 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_{3,G} = \begin{pmatrix} -0,71 \\ 0,71 \\ 0 \end{pmatrix} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

Um weitere Vorhersagen über die zu erwartenden Messspektren treffen zu können, werden in einem nächsten Schritt für jede der Proben die Ramantensoren $\overset{\leftrightarrow}{R}(X')$, $\overset{\leftrightarrow}{R}(Y')$ und $\overset{\leftrightarrow}{R}(Z')$ wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben mit Hilfe der jeweiligen Eigenvektoren \vec{v}_i bestimmt (siehe Tensoren in Gleichungen (5.12) - (5.14)).

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{R}_E(X') &= \begin{pmatrix} 0 & 0,76 & 0,46 \\ 0,76 & 0 & 0,46 \\ 0,46 & 0,46 & 0 \end{pmatrix} \cdot d; & \overset{\leftrightarrow}{R}_E(Y') &= \begin{pmatrix} 0 & 0,65 & -0,53 \\ 0,65 & 0 & -0,53 \\ -0,53 & -0,53 & 0 \end{pmatrix} \cdot d; \\ \overset{\leftrightarrow}{R}_E(Z') &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0,71 \\ 0 & 0 & -0,71 \\ 0,71 & -0,71 & 0 \end{pmatrix} \cdot d, \end{aligned} \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{R}_F(X') &= \begin{pmatrix} 0 & 0,68 & 0,52 \\ 0,68 & 0 & 0,52 \\ 0,52 & 0,52 & 0 \end{pmatrix} \cdot d; & \overset{\leftrightarrow}{R}_F(Y') &= \begin{pmatrix} 0 & 0,73 & -0,48 \\ 0,73 & 0 & -0,48 \\ -0,48 & -0,48 & 0 \end{pmatrix} \cdot d; \\ \overset{\leftrightarrow}{R}_F(Z') &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0,71 \\ 0 & 0 & -0,71 \\ 0,71 & -0,71 & 0 \end{pmatrix} \cdot d, \end{aligned} \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{R}_G(X') &= \begin{pmatrix} 0 & 0,52 & 0,60 \\ 0,52 & 0 & 0,60 \\ 0,60 & 0,60 & 0 \end{pmatrix} \cdot d; & \overset{\leftrightarrow}{R}_G(Y') &= \begin{pmatrix} 0 & 0,85 & -0,37 \\ 0,85 & 0 & -0,37 \\ -0,37 & -0,37 & 0 \end{pmatrix} \cdot d; \\ \overset{\leftrightarrow}{R}_G(Z') &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0,71 \\ 0 & 0 & -0,71 \\ 0,71 & -0,71 & 0 \end{pmatrix} \cdot d, \end{aligned} \quad (5.14)$$

Mit Hilfe dieser Tensoren können nun nach Gleichung (3.10) für verschiedene Streugeometrien Vorhersagen zu den Intensitäten der einzelnen Phononen getroffen werden. Die

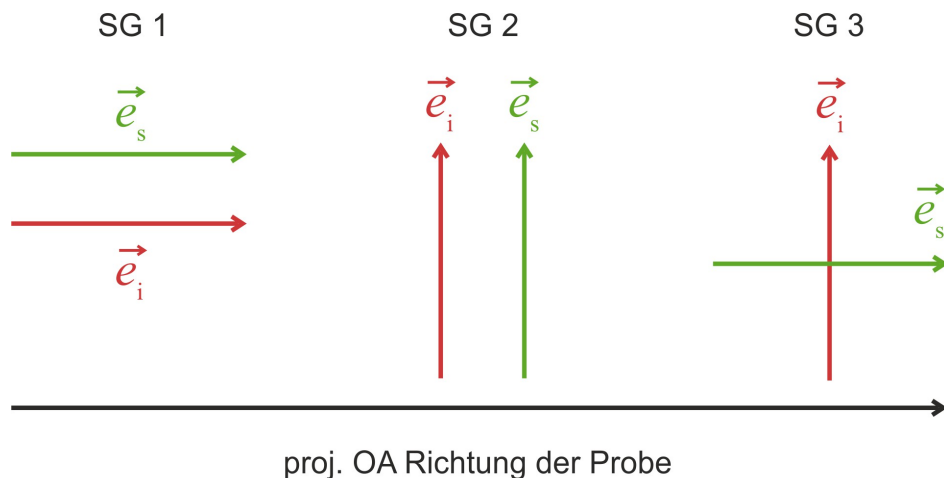


Abbildung 5.16: Für die Untersuchung der Proben E, F und G verwendete Streugeometrien SG 1-3. Die Polarisation des einfallenden (\vec{e}_i) bzw. ausfallenden (\vec{e}_s) Lichts sind entweder beide parallel zur projizierten OA Richtung orientiert (SG 1), beide senkrecht zu ihr (SG 2), oder senkrecht bzw. parallel zu ihr (SG 3). Diese Streugeometrien sind über die Porto Notation (siehe Gleichung (3.13)) definiert, wobei die Achsen x' , y' und z' des Probenkoordinatensystems verwendet werden, die im Kristallkoordinatensystem den Richtungen $[11\bar{2}]$, $[\bar{1}10]$ und $[111]$ entsprechen. Es gilt: SG 1: $(\bar{z}'(x',x')z')$, SG 2: $(\bar{z}'(y',y')z')$ und SG 3: $(\bar{z}'(y',x')z')$.

für die Analyse der drei Proben E, F und G verwendeten Streugeometrien SG 1-3 sind dabei in Abbildung 5.16 dargestellt. Die berechneten Intensitätsverhältnisse sind jeweils in Abbildung 5.17 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass in den Streugeometrien SG 1 und SG 2 nur die beiden Phononen 1 und 2 eine von null abweichende Intensität zeigen, wobei die relativen Intensitäten der beiden Phononen teilweise deutlich variieren. Das Phonon 3 sollte dagegen nur in der Streugeometrie SG 3 zu sehen sein.

Diese theoretischen Vorhersagen bezüglich der Frequenzverschiebung der Phononen (vollständige Aufhebung der Entartung) und der Intensitäten in den einzelnen Streugeometrien werden nun mit Mikro-Ramanmessungen, die an den drei Proben E, F und G durchgeführt wurden, verglichen. Um die statistische Aussagekraft dieser Messungen zu erhöhen, wurde für alle drei Proben in jeder Streugeometrie eine rasterförmige Anordnung von Messpunkten (Map) aufgenommen. Diese bestand jeweils aus mehr als 50 Einzelmesspunkten und deckte Bereiche von $0,08 \text{ mm}^2$ bis $0,16 \text{ mm}^2$ ab.

Für jede dieser Einzelmessungen wurde mit Hilfe einer zusätzlich eingekoppelten Plasmalinie eines HeNe-Lasers eine Absolutkalibrierung der Linienpositionen durchgeführt. Auf diese Weise konnten kleine intrinsische Ungenauigkeiten sowie ein mögliches thermisches Driften des Spektrometers, das über einen Tag hinweg mehrere cm^{-1} betragen kann, kompensiert werden. Wie in Kapitel 3.3 erläutert, kann hierdurch eine Absolutgenauigkeit von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ erreicht werden. Anschließend wurden die wellenlängenkalibrierten Einzelspektren der Maps für jede Probe zu einer Gesamtmessung

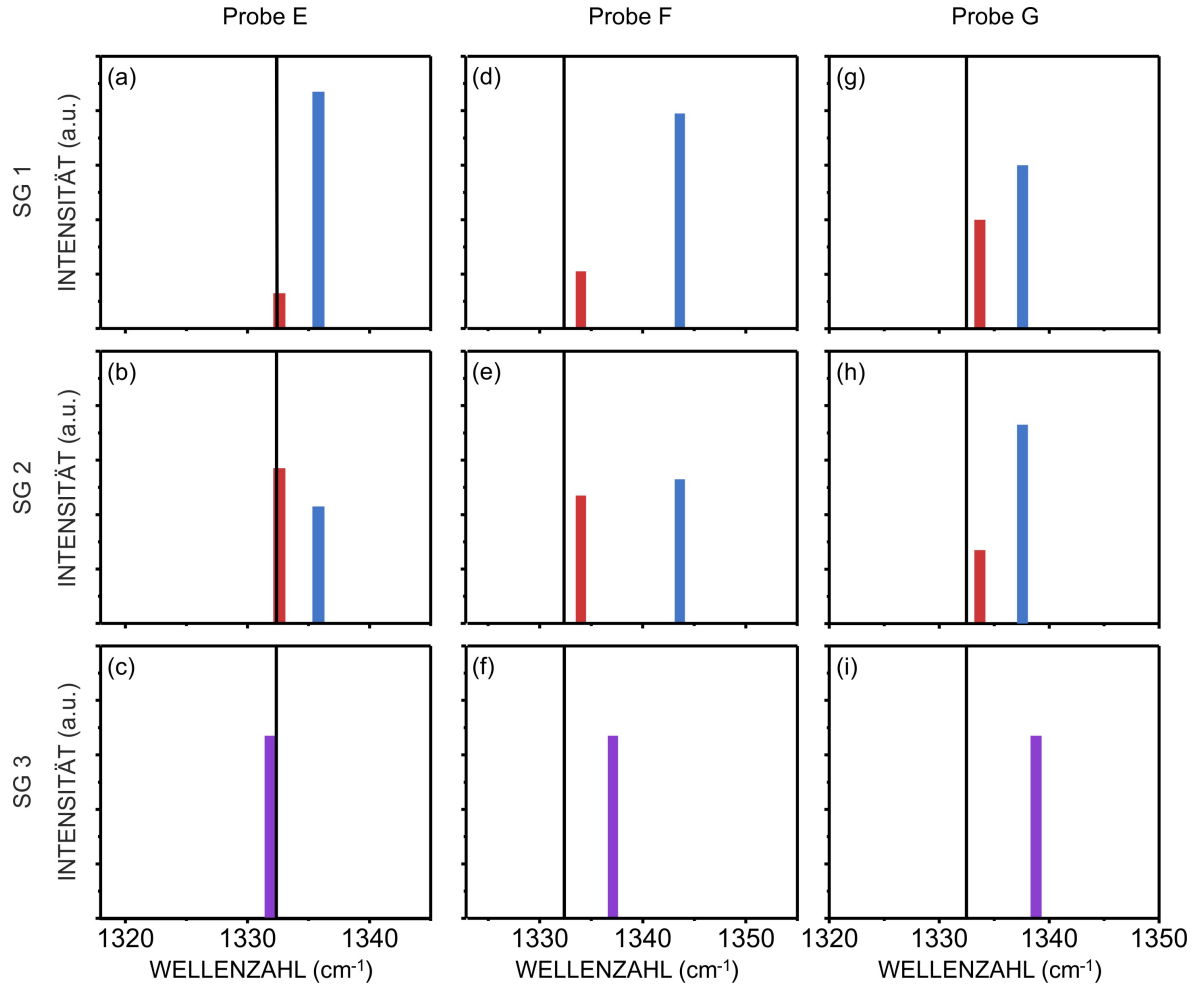


Abbildung 5.17: Aus den Ergebnissen der Röntgenmessungen berechnete Positionen und Intensitäten der drei Phononen für die Proben E, F und G in den Streugeometrien SG 1-3. Die Höhe der jeweiligen Balken ist proportional zur theoretischen Intensität des Phonons, wobei die roten, blauen bzw. lilanen Balken jeweils das Phonon 1, 2 bzw. 3 repräsentieren. Die schwarze Linie gibt die Position der unverschobenen Ramanlinie an.

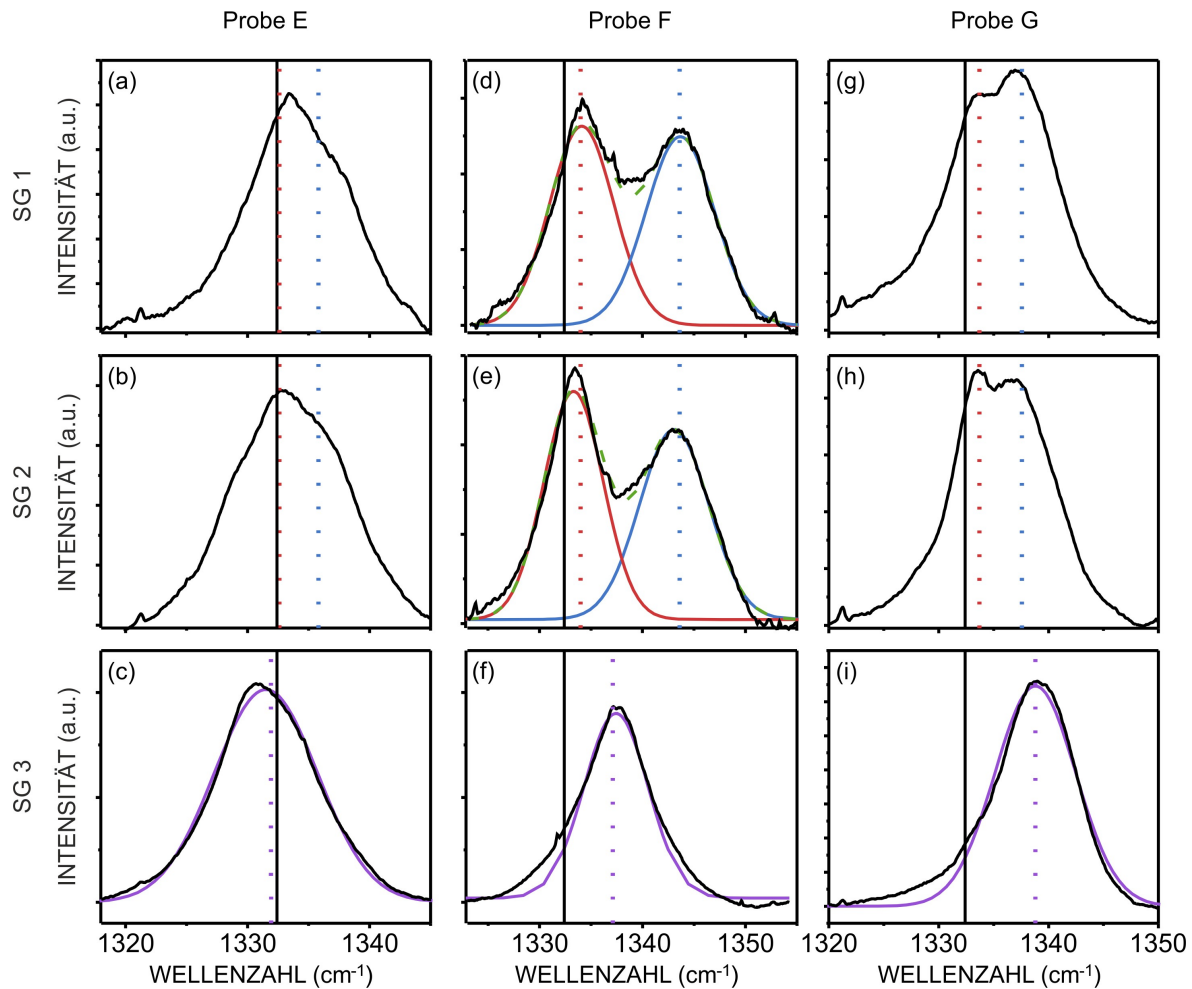


Abbildung 5.18: Mikro-Ramanspektren der Proben E, F und G. Die Kurven entsprechen Mittelungen aus jeweils ca. 50 Einzelspektren, die in einem Raster an verschiedenen lateralen Positionen mit hoher spektraler Auflösung und interner Wellenlängenkalibrierung (für jedes Spektrum) aufgenommen wurden. Die in den Streugeometrien SG 1 und SG 2 aufgenommenen Spektren wurden nur für Probe F angefitet, da sich für die anderen gemessenen Schichten keine eindeutigen Lösungen ergaben. Zusätzlich zu den Spektren wurden die theoretisch berechneten Positionen der Ramanlinien für jedes Phonon als farbige, gestrichelte Linie, und die Position der unverschobenen Ramanlinie als schwarze durchgezogene Linie eingezeichnet.

für die jeweils verwendete Streugeometrie aufsummiert. Der Spektralbereich um die Ramanlinien ist für die Proben E, F und G in Abbildung 5.18 dargestellt.

In guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen ergeben sich für alle drei Proben in den Streugeometrien SG 1 und 2 zwei separate Peaks, wobei der zweite Peak speziell bei den Spektren der Probe E lediglich als Schulter an der rechten Flanke zu erkennen ist. Aus der Messung in Streugeometrie SG 3 resultiert ebenfalls wie vorhergesagt jeweils nur ein Einzelpeak. Zusätzlich zu den Spektren wurden die aus den Ergebnissen der Röntgenmessungen berechneten Verschiebungen $\Delta\omega_{\text{ber}}$ der jeweils sichtbaren Ramanlinien als gestrichelte Linien eingezeichnet. Qualitativ zeigen alle gemessenen Ramanprofile eine gute Übereinstimmung mit diesen Werten.

Der Vergleich der berechneten Intensitäten der Phononen (Abbildung 5.17) mit den gemessenen Spektren (Abbildung 5.18) zeigt dagegen, dass diese nur schlecht übereinstimmen. So sollte beispielsweise in Streugeometrie SG 1 für Probe E das Phonon 2 eine um den Faktor 7 höhere Intensität haben als das Phonon 1 (Abbildung 5.17 (a)) was allerdings im gemessenen Spektrum (Abbildung 5.18 (a)) nicht beobachtet wird.

Speziell für Probe F sind aufgrund ihrer hohen Spannungsanisotropie von -3,9 GPa die beiden Einzelpeaks in den Streugeometrien SG 1 und 2 weit genug voneinander entfernt, so dass sie einzeln angefitet und ihre Positionen bestimmt werden konnten. Dabei ergeben sich für Phonon 1 Werte von $1,7 \text{ cm}^{-1}$ (in SG 1) bzw. $0,9 \text{ cm}^{-1}$ (in SG 2), während sie für Phonon 2 bei $11,3 \text{ cm}^{-1}$ (in SG 1) bzw. $10,7 \text{ cm}^{-1}$ (in SG 2) liegen. Die verwendeten Fits korrelieren dabei allerdings auch hier insbesondere in Streugeometrie SG 1 nicht mit den theoretisch berechneten Intensitäten.

Für die in SG 1 und 2 aufgenommenen Spektren der Proben E und G ist das Erstellen von Fits aufgrund des Überlapps zwischen den beiden Einzelpeaks dagegen deutlich schwieriger. Das bereits bei Probe F beobachtete Phänomen, dass sich bei den Fits die Peakpositionen gut, die berechneten Peakintensitäten dagegen nur extrem unbefriedigend reproduzieren lassen, trat bei den Proben E und G mit ihren deutlich stärker überlappenden Phononenpeaks in verschärfter Form auf. Die Fits werden deshalb hier nicht wiedergegeben.

Bei den Messungen in Streugeometrie SG 3 ist systematisch nur das Phonon 3 zu sehen, wodurch hier für jede der Proben die Verschiebung $\Delta\omega_{\text{ber}}$ sehr gut quantitativ aus dem Spektrum bestimmt werden kann. Für die Proben E und F ergeben sich dabei für die Differenz $\Delta\omega_{\text{ber}} - \Delta\omega_{\text{Raman}}$ zwischen der aus den Röntgenmessungen berechneten und der experimentell bestimmten Verschiebung nur sehr geringe Unterschiede von $0,4 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $-0,3 \text{ cm}^{-1}$. Die beiden Werte für Probe G passen dagegen nahezu perfekt zueinander.

Die Ramanspektren können somit recht gut die aus der röntgenographischen Dehnungs- und Spannungsanalyse berechneten Verschiebungen ($\Delta\omega_{\text{ber}}$) reproduzieren, aber nicht die berechneten Intensitäten der einzelnen Phononen. Eine quantitative Auswer-

tung ist deswegen hier nur für das alleine in Streugeometrie SG 3 auftretende Phonon 3 problemlos möglich. Für die in den Streugeometrien SG 1 und 2 durchgeführten Messungen müssen die beiden Einzelpeaks hierfür wie bei Probe F weit genug voneinander getrennt sein um einzeln bestimmt werden zu können.

In einem nächsten Schritt soll die beschriebene Messtechnik nun derart erweitert werden, dass anisotrope, biaxiale Spannungszustände mit Hilfe von hochaufgelöster Ramanspektroskopie nicht nur bestätigt, sondern direkt quantitativ bestimmt werden können. Hierfür sind Koeffizienten τ notwendig, die das Verhältnis zwischen den Verschiebungen $\Delta\omega$ der Ramanlinien und den zugehörigen Spannungszuständen der Proben E, F und G angeben. Solche Werte können für die drei Proben mit Hilfe der Verschiebungen $\Delta\omega_{\text{ber}}$ und den bekannten Spannungskomponenten σ_{OA} und σ_{PP} bestimmt werden. Aufgrund der Anisotropie der betrachteten Spannungszustände wird dabei in $\tau(\sigma_{\text{OA}}) = \frac{\sigma_{\text{OA}}}{\Delta\omega_{\text{ber}}}$ und $\tau(\sigma_{\text{PP}}) = \frac{\sigma_{\text{PP}}}{\Delta\omega_{\text{ber}}}$ unterschieden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

	$\sigma_{\text{OA}} / \sigma_{\text{PP}}$		Ph1	Ph2	Ph3
Probe E	-2,5	$\tau(\sigma_{\text{OA}}) \left(\frac{\text{GPa}}{\text{cm}^{-1}} \right)$	-7,5	-0,5	3,0
		$\tau(\sigma_{\text{PP}}) \left(\frac{\text{GPa}}{\text{cm}^{-1}} \right)$	3,0	0,2	-1,2
Probe F	5,1	$\tau(\sigma_{\text{OA}}) \left(\frac{\text{GPa}}{\text{cm}^{-1}} \right)$	-2,9	-0,4	-1,0
		$\tau(\sigma_{\text{PP}}) \left(\frac{\text{GPa}}{\text{cm}^{-1}} \right)$	-0,6	-0,1	-0,2
Probe G	0,67	$\tau(\sigma_{\text{OA}}) \left(\frac{\text{GPa}}{\text{cm}^{-1}} \right)$	-1,2	-0,3	-0,2
		$\tau(\sigma_{\text{PP}}) \left(\frac{\text{GPa}}{\text{cm}^{-1}} \right)$	-1,8	-0,5	-0,4
von Kaenel <i>et al.</i>	1	$\tau(\sigma_{\text{OA}}, \sigma_{\text{PP}}) \left(\frac{\text{GPa}}{\text{cm}^{-1}} \right)$	-1,49	-0,35	-0,35

Tabelle 5.5: Für die Proben E, F und G aus den Röntgenmessungen und der Säkulargleichung (Gleichung (3.8)) bestimmte Koeffizienten $\tau(\sigma_{\text{OA}})$ bzw. $\tau(\sigma_{\text{PP}})$, die den Wert der Ramanlinienverschiebung mit den Spannungskomponenten σ_{OA} bzw. σ_{PP} verknüpfen. Zusätzlich sind die durch von Kaenel *et al.* bestimmten Koeffizienten für biaxiale isotrope Spannungszustände in der (111) Ebene angegeben.

Es zeigt sich, dass für jede der Proben ein unterschiedlicher Zusammenhang zwischen ihrer Eigenspannung und der Verschiebung der Ramanlinie besteht. Die bestimmten Werte unterscheiden sich dabei auch deutlich von den Koeffizienten, die von Kaenel *et al.* für einen rotationssymmetrischen biaxialen Spannungszustand in der (111) Ebene berechnet haben.

Die Ursache für diese großen Unterschiede liegt in den unterschiedlichen Quotienten $\sigma_{\text{OA}} / \sigma_{\text{PP}}$, die sich für alle in Tabelle 5.5 dargestellten Fälle ergeben. Hieraus resultieren

ebenfalls zum Teil deutlich unterschiedliche Eigenvektoren für die drei Proben (vgl. Vektoren in Gleichungen (5.9) - (5.11)), wodurch das Verhältnis zwischen den zugehörigen Eigenwerten (vgl. Tabelle 5.4) ebenfalls stark variiert. Aufgrund dieser Resultate ist die Bestimmung allgemein gültiger Koeffizienten für beliebige Spannungszustände nicht möglich.

Für ein konstantes Verhältnis σ_{OA}/σ_{PP} des Spannungstensors bleibt die Orientierung der aus der Säkulargleichung bestimmten Eigenvektoren dagegen unabhängig von den Absolutwerten für σ_{OA} und σ_{PP} unverändert. Somit können für die Verschiebungen der drei Ramanlinien Koeffizienten $\tilde{\tau}_i$ bestimmt werden, die direkt mit der Form des jeweiligen Spannungstensors verbunden sind. Dementsprechend weisen die beiden beispielhaft dargestellten Tensoren $\vec{\sigma}_1$ und $\vec{\sigma}_2$ (siehe Tensoren in Gleichung (5.15)) identische Koeffizienten $\tilde{\tau}_i$ auf, so dass die Absolutwerte der Verschiebungen der Ramanlinien sich für $\vec{\sigma}_1$ und $\vec{\sigma}_2$ lediglich um den Faktor 2 unterscheiden. Die Verschiebungen der Ramanlinien weisen demnach für einen biaxialen Spannungszustand ein charakteristisches Verhältnis zueinander auf, das durch den Quotienten σ_{OA}/σ_{PP} definiert ist.

$$\vec{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ GPa} \quad \vec{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ GPa} \quad (5.15)$$

Mit Hilfe der in Teil A.4 des Anhangs dargestellten Drehmatrix können beliebige biaxiale Spannungszustände vom Probenkoordinatensystem ins Kristallkoordinatensystem übertragen werden. In diesem können für sie über Gleichung (2.6) und den Tensor der elastischen Koeffizienten \vec{S} die zugehörigen Dehnungstensoren berechnet werden. Anschließend ist es über deren Komponenten ε_{ij} mit Hilfe der Säkulargleichung (Gleichung (3.8)) möglich, die Absolutwerte der Verschiebungen der Ramanlinien zu ermitteln.

Auf diese Weise können die theoretischen Verschiebungen der zu den Phononen 1-3 gehörenden Ramanlinien für alle Spannungszustände mit der hier beobachteten Struktur des Spannungstensors, d.h. ebene biaxiale Zustände in der (111) Ebene mit Tensorhauptachsen in Richtung $[11\bar{2}]$, $[\bar{1}10]$ und $[111]$ berechnet werden. Diese Berechnungen sind in den Teilen (a) - (c) der Abbildung 5.19 für einen Spannungsbereich von -10 GPa bis +10 GPa für σ_{OA} und σ_{PP} dargestellt. Dabei zeigt die Größe der Verschiebungen in allen Fällen sehr systematische Verläufe.

5.4.1 Bestimmung biaxialer, anisotroper Spannungszustände mittels Mikro-Ramanspektroskopie

Wie in Kapitel 5.1 dargestellt werden bei allen betrachteten (111) Vizinalflächen anisotrope Spannungszustände in der (111) Ebene beobachtet. Durchweg sind dabei $[11\bar{2}]$ und

$[\bar{1}10]$ die Tensorhauptachsen. Für OA Winkel der Diamantschicht in Richtung $[110]$ bzw. $[11\bar{2}]$ ist diese Orientierung der Tensoren aufgrund der verbleibenden Spiegelebene ($\bar{1}10$) naheliegend (vgl. Tabelle 5.1). Die ebenfalls verwendete OA Verkipfung in Richtung $[1\bar{1}0]$ liegt dagegen azimuthal mittig zwischen den ersten beiden Verkipfungen und weist somit den maximalen Unterschied zu den beiden symmetrischen Fällen auf. Da auch hier für die biaxialen Spannungszustände eine Orientierung der Hauptachsen in Richtung $[11\bar{2}]$ und $[\bar{1}10]$ beobachtet wird, liegt die Vermutung nahe, dass dies ein gemeinsames Charakteristikum für alle (111) Vizinalflächen sein könnte.

Um einen solchen Spannungszustand nur anhand der aufgenommenen Mikro-Raman-spektren quantitativ bestimmen zu können ist es zunächst notwendig, die in den verschiedenen Streugeometrien gemessenen Peaks den einzelnen Phononen zuzuordnen. Während der zu Phonon 3 gehörende Peak daran zu erkennen ist, dass er alleine in Streugeometrie SG 3 auftritt, müssen die zu Phonon 1 bzw. 2 gehörenden Peaks anhand ihrer Absolutverschiebung unterschieden werden.

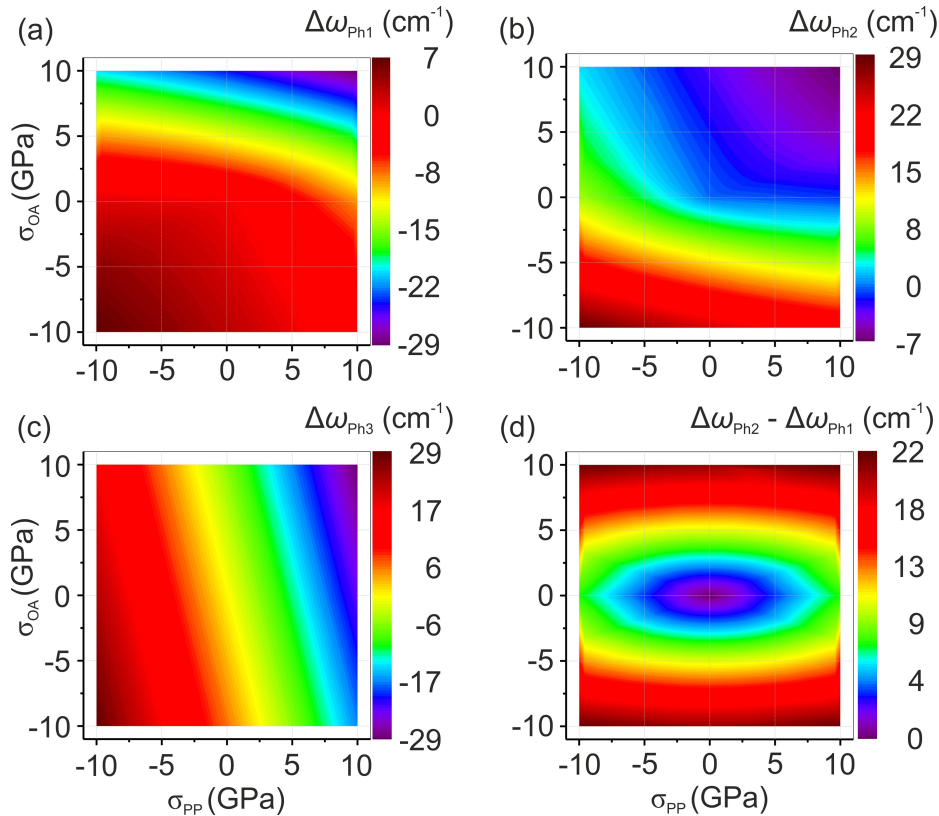


Abbildung 5.19: Auftragung der theoretisch berechneten Verschiebungen $\Delta\omega_{\text{ber}}$ der Ramanlinien die zum (a) Phonon 1, (b) Phonon 2 bzw. (c) Phonon 3 gehören. Diese wurden für verschiedene Kombinationen von Spannungskomponenten σ_{OA} und σ_{PP} im Bereich von -10 GPa bis +10 GPa berechnet. (d) Differenz $\Delta\omega_{\text{Ph2}} - \Delta\omega_{\text{Ph1}}$ der Verschiebungen der zu den Phononen 2 und 1 gehörenden Ramanlinien.

Abbildung 5.19 (d) zeigt die Differenz $\Delta\omega_{\text{Ph2}} - \Delta\omega_{\text{Ph1}}$ dieser Verschiebungen für den

Wertebereich von σ_{OA} und σ_{PP} zwischen -10 GPa und +10 GPa. Da diese Differenz für den gesamten dargestellten Bereich Werte ≥ 0 liefert, kann der Peak mit dem größeren Zahlenwert (unter Berücksichtigung des Vorzeichens) für die Verschiebung sicher dem Phonon 2 zugeordnet werden. Mit Hilfe dieser Datenbanken ist es nun möglich, bei bekannter Orientierung des Probenkoordinatensystems biaxiale Spannungszustände in der (111) Ebene quantitativ über die gemessenen Verschiebungen $\Delta\omega_{Ph1}$, $\Delta\omega_{Ph2}$ und $\Delta\omega_{Ph3}$ der Ramanlinien zu bestimmen. Dies kann exemplarisch anhand von Probe F gezeigt werden.

In einem ersten Schritt werden hierzu die in Streugeometrie SG 1 und 2 (Abbildung 5.18 (d) und (e)) bzw. SG 3 (Abbildung 5.18 (f)) sichtbaren Ramanlinien den Phononen 1 und 2 bzw. dem Phonon 3 zugeordnet. Aus den Fits der Spektren können die Absolutwerte der Verschiebungen bestimmt werden, wobei die zum Phonon 2 gehörende Ramanlinie in den Streugeometrien 1 und 2 anhand ihres größeren Zahlenwerts $\Delta\omega$ identifiziert wird. Mit Hilfe dieser Ergebnisse können jetzt aus den Abbildungen 5.19 (a), (b) und (c) die Höhenlinien ausgewählt werden, die den Verschiebungen der Ramanlinie des jeweiligen Phonons entsprechen. Diese können anschließend in einem Diagramm übereinander gelegt werden.

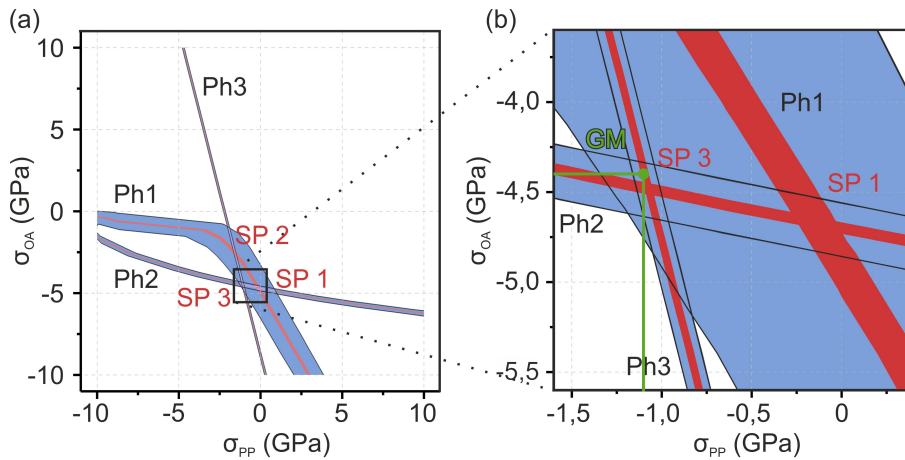


Abbildung 5.20: (a) Überlagerung der in Abbildung 5.19 (a) - (c) dargestellten Verschiebungen der Ramanlinien. Für die Phononen 1 und 2 wurden die beiden Messwerte der Verschiebungen aus den Streugeometrien SG 1 und 2 (siehe Abbildung 5.18 (d) und (e)) als Ränder des Fehlerbereichs (blau) verwendet, während die roten Bereiche die Mittelwerte der Verschiebungen angeben. Für Phonon 3 wurde der aus Streugeometrie SG 3 gewonnene Messwert als roter Bereich aufgetragen, für den ein Fehler von $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ (blauer Bereich) angenommen wurde. (b) Vergrößerter Bereich der Auftragung um den gewichteten Mittelwert GM für σ_{OA} und σ_{PP} .

Für die Probe F ist eine derartige Auftragung der zu den Phononen 1-3 gehörenden Höhenlinien der Verschiebungen $\Delta\omega_{Ph1}$, $\Delta\omega_{Ph2}$ bzw. $\Delta\omega_{Ph3}$ (vgl. Tabelle 5.6) in Abbildung 5.20 (a) gezeigt. Zur Bestimmung des Spannungszustands wurden zunächst aus

Probe F	SG 1	SG 2	SG 3
$\Delta\omega_{\text{Ph1}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1,7	0,9	-
$\Delta\omega_{\text{Ph2}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	11,3	10,7	-
$\Delta\omega_{\text{Ph3}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	-	-	5

Tabelle 5.6: Aus den Fits in Abbildung 5.18 (d), (e) und (f) bestimmte Verschiebungen der zu den Phononen 1-3 gehörenden Ramanlinien für die Streugeometrien SG 1-3.

den gemittelten Verschiebungen der Phononen 1 und 2 bzw. aus dem Messwert des Phonons 3 (rote Bereiche) die drei Schnittpunkte SP 1-3 bestimmt. Dabei ergaben sich Punkte mit den Koordinaten ($\sigma_{\text{PP}}/\sigma_{\text{OA}}$) von (-0,1/-4,7), (-1,6/-2,5) bzw. (-1,1/-4,5). Zusätzlich wurde für jeden dieser Punkte der Größtfehler bestimmt. Hierfür wurden die Stellen, an denen sich die Berandungslinien der Fehlerbereiche für die jeweiligen Phononenverschiebungen (blaue Bereiche) schneiden, bestimmt. Der reziproke Wert dieses Größtfehlers wurde anschließend als Gewichtungsfaktor verwendet, um für σ_{OA} und σ_{PP} einen gewichteten Mittelwert zu bilden. Für diesen Punkt GM ergeben sich Koordinaten von (-1,1/-4,4) (siehe Abbildung 5.20 (b)). Diese passen sehr gut zu den über XRD bestimmten Spannungskomponenten $\sigma_{\text{PP}} = -0,9 \text{ GPa}$ bzw. $\sigma_{\text{OA}} = -4,6 \text{ GPa}$ (siehe Tensor in Gleichung (5.7)). Die Nähe dieses Punkts GM zum Schnittpunkt SP 3 zwischen den beiden Phononen 2 und 3 spiegelt die Tatsache wider, dass das Phonon 1 aufgrund seines relativ großen Fehlerbereichs nur einen sehr kleinen Beitrag zum gewichteten Mittelwert liefert.

Einer der Gründe für die beobachteten Unterschiede zwischen der Röntgen- und der Ramanmessung könnte sein, dass die Flächen der aufgenommenen Ramanmaps mit $0,08 \text{ mm}^2$ bis $0,16 \text{ mm}^2$ sehr klein sind im Vergleich zur mittels XRD vermessenen Fläche der Probe im Bereich von einigen mm^2 . Somit ist es möglich, dass die lokal im Bereich der Map herrschende Spannung leichte Abweichungen von dem über einen größeren Teil der Probe gemittelten Spannungszustand zeigt. Eine Verbesserung der Genauigkeit könnte durch eine deutliche Erhöhung der Anzahl an Messpunkten und eine Vergrößerung der Messfläche erreicht werden, was allerdings die Messzeit drastisch verlängern würde.

Die Präzision der präsentierten Messmethode wird zusätzlich durch die großen Halbwertsbreiten der Ramanlinien eingeschränkt. Deren Auftreten kann einerseits über die geringe Dicke der Proben E - G im Bereich von $3 \text{ }\mu\text{m}$ bis $3,5 \text{ }\mu\text{m}$ erklärt werden, da die hiermit verbundene hohe Versetzungsdichte die Breite der Ramanlinie erhöht [Ste13a]. Zusätzlich können die dünnen Proben lokal noch sehr inhomogene Eigenschaften haben, wodurch sich die an einzelnen Messpunkten aufgenommenen Spektren teilweise sehr

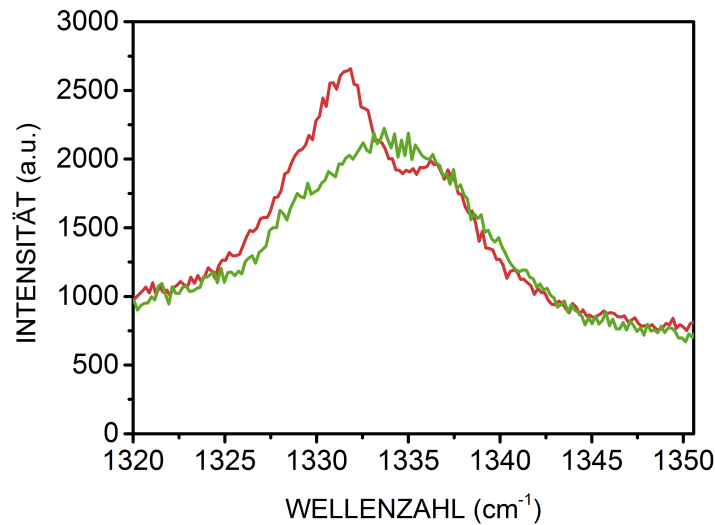


Abbildung 5.21: Für Probe E in Streugeometrie SG 2 aufgenommene Einzelmessungen, die zu dem in Abbildung 5.18 (b) dargestellten Spektrum beitragen. Durch die hohe Inhomogenität der dünnen Probe ergeben sich stark unterschiedliche Profile.

stark voneinander unterscheiden, was in Abbildung 5.21 zu sehen ist. Während die in grün dargestellte Messung einen einzelnen sehr breiten Peak zeigt, setzt sich das rote Spektrum deutlich erkennbar aus zwei Peaks zusammen.

In der Summe resultiert hieraus wie in den Teilen (a), (b), (g) und (h) der Abbildung 5.18 erkennbar, dass Ramanlinien mit zu kleinem Abstand zueinander nicht sicher voneinander unterschieden werden können. Darüber hinaus passen die gemessenen Peakhöhen der Ramanlinien nur ungenügend zu den für sie berechneten theoretischen Intensitäten, wodurch bei den hier analysierten Messungen eine manuelle Gewichtung der Amplitude oder der Fläche für den jeweiligen Fit ebenfalls nicht durchgeführt werden kann.

Neben den technischen Problemen verlässliche Kurvenfits zur Ermittlung der mittleren Linienpositionen für die verschiedenen Phononenfrequenzen durchzuführen, gibt es außerdem ein grundsätzliches physikalisches Problem bei dem Versuch definierte Makrospannungszustände bei Präsenz von hohen Mikrospannungen quantitativ zu bestimmen. Der bei den vorliegenden Proben durchgehend diskutierte Fall eines ebenen Makrospannungszustands mit den beschriebenen Hauptachsen führt in eindeutiger Weise zu den berechneten Phononenfrequenzen. Bei den Mikrospannungen ist allerdings davon auszugehen, dass hier die verschiedensten Tensorformen und Orientierungen vorliegen. Dementsprechend ist der Makrospannungstensor nicht einfach die Summe von Mikrospannungstensoren gleicher Symmetrie und Form mit unterschiedlichen Vorfaktoren. Darüber hinaus gibt es keine geschlossene Theorie die besagen würde, dass zwischen dem Mittelwert der Phononenfrequenzen und dem makroskopischen Spannungszustand

bei Vorliegen von Mikrospannungen eine eindeutige Beziehung besteht. Für die Beantwortung dieser Frage wären Simulationen von verschiedenen Spannungsverteilungen notwendig. Im Moment bleibt nur die Vermutung festzuhalten, dass mit zunehmenden Mikrospannungen die Tauglichkeit der Methode zur quantitativen Bestimmung von Eigenspannungen abnimmt.

Die prinzipielle Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung nicht rotationssymmetrischer biaxialer Spannungszustände mittels Mikro-Ramanspektroskopie konnte dennoch trotz der auftretenden leichten Ungenauigkeiten gezeigt werden. Diese könnten insbesondere bei der Messung an Kristallen mit homogeneren Spannungseigenschaften und geringeren Versetzungsdichten weiter verringert werden. Speziell letztere hätten eine deutlich schmalere Ramanlinie zur Folge, wodurch die Verschiebungen der Phononen 1 und 2 besser bestimmbar wären.

Eine mögliche Anwendung der hier vorgestellten Technik ist beispielsweise die Messung des Spannungszustands einer dünnen verspannten Lage, die auf einer dickeren andersartig verspannten Schicht gewachsen wird. Mit Hilfe der konfokalen Optik bei der Ramanmessung könnte hierdurch gewährleistet werden, dass nur die obere Lage und damit nur die dort herrschenden Spannungen gemessen werden.

Spannungszustand (001)-orientierter Diamantschichten

In Kapitel 5 wurden die intrinsischen Spannungen, die beim (111)-orientierten, heteroepitaktischen Diamantwachstum auf OA Substraten entstehen detailliert analysiert. Der überwiegende Teil der mittels CVD Verfahren hergestellten einkristallinen Diamanten wird allerdings auf (001) Oberflächen gewachsen. Dies gilt insbesondere auch für die Heteroepitaxie auf Ir/YSZ/Si. So werden auf vizinalen (001) Substraten gewachsene Diamantkristalle bereits für Schneidwerkzeuge kommerziell genutzt [Aud]. Da zu Beginn des (001) Diamantwachstums ebenfalls hohe Versetzungsdichten vorliegen [Ste13a], ist zu erwarten, dass sich in analoger Weise anisotrope Spannungszustände ausbilden. Sie sollen im Folgenden näher studiert werden.

In der Literatur finden sich mit [Fis12] und [Fis13] lediglich zwei Arbeiten, in denen Diamantproben auf dem hier verwendeten Substrat gezielt auf ihre intrinsischen Spannungen hin analysiert wurden. In keiner der beiden werden jedoch anisotrope Spannungszustände für das Diamantwachstum auf der (111) bzw. (001) Oberfläche beschrieben. Um zu untersuchen, ob deren Ausbildung auf vizinale (111) Wachstumsflächen limitiert, oder ein generelles Phänomen für OA Wachstum von Diamant ist, soll hier ein ähnlicher Ansatz wie in Kapitel 5 verwendet werden. Hierzu wurden zwei verschiedene (001)-orientierte Substratwafer verwendet, deren Siliziumschichten eine OA Verkipfung von 4° in Richtung [100] bzw. [110] haben. Die Diamantschichten weisen OA Winkel von $5,1^\circ$ bzw. $4,9^\circ$ in diese Richtungen auf.

Durch die OA Verkipfungen liegt auch hier auf den entstehenden Vizinalflächen eine Reduzierung der Symmetrie vor. Für die Diamantschichten mit OA Verkipfung in Richtung [100] bleibt wie in Abbildung 2.17 (b) erkennbar nur die (010) Ebene als Spiegelebene erhalten, während für die in [110] Richtung verkippten Schichten nur die $(1\bar{1}0)$ Ebene weiterbesteht.

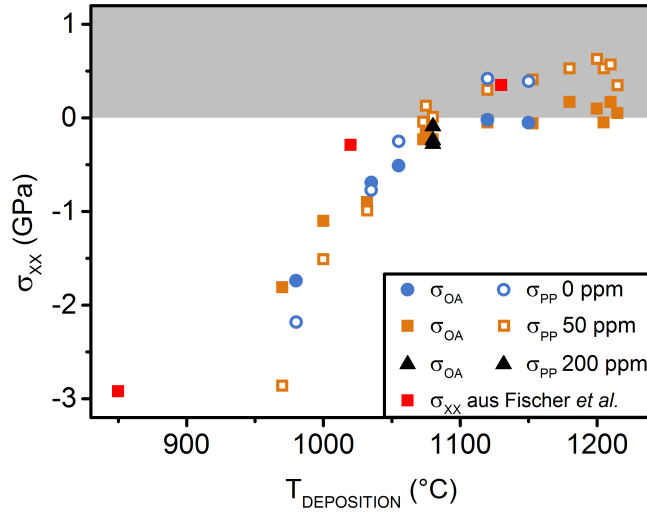


Abbildung 6.1: Variation der intrinsischen Spannungen σ_{OA} und σ_{PP} mit der Depositionstemperatur für (001)-orientierte Diamantschichten mit OA Verkipfung in Richtung [100]. Die für die Parametervariation verwendeten Substrate stammen vom gleichen Substratwafer und damit vom gleichen Nukleations- und Anwachsprozess. Die Proben wurden bei einer Methankonzentration von 8 % unter Zugabe von 0 ppm (blau), 50 ppm (orange) und 200 ppm (schwarz) Stickstoff gewachsen. Die Schichtdicken variierten von 2,2 μm bis 4,8 μm .

Auf beiden Substrattypen wurden die Schichtdicken der abgeschiedenen Diamantproben auf wenige μm limitiert, um eine Vergleichbarkeit ihrer Spannungszustände untereinander und mit den bisher bestimmten Werten bestmöglich zu gewährleisten. Zunächst wurden auf den in Richtung [100] verkippten Substraten Diamantschichten bei einem Methangehalt von 8 %, der für das Diamantwachstum auf der (001) Fläche typischerweise verwendet wird, abgeschieden. Zusätzlich wurde dem Prozessgas Stickstoff in drei verschiedenen Konzentrationen (0 ppm, 50 ppm und 200 ppm) beigemischt. Dieser wird speziell beim Wachstum auf der (001) Oberfläche häufig verwendet, da bereits einige ppm des Gases die Wachstumsrate erhöhen [Dun09] und die (001) Textur stabilisieren [Loc94].

Die Abhängigkeit der intrinsischen Spannungen von der Depositionstemperatur ist für die unter diesen Bedingungen gewachsenen Proben in Abbildung 6.1 aufgetragen. Ähnlich wie beim (111) Wachstum geht der Spannungszustand der Schichten mit steigender Temperatur von Druck- in den Bereich der Zugspannungen über. Für Depositionstemperaturen zwischen ca. 970°C und 1200°C reichen die Spannungswerte dabei von ca. -3 GPa bis 0,5 GPa, wobei es auch hier durch die Verwendung von OA Substraten zur Ausbildung nicht rotationssymmetrischer biaxialer Spannungszustände kommt. Die beiden in der Ebene liegenden Hauptachsen der sie beschreibenden Ten-

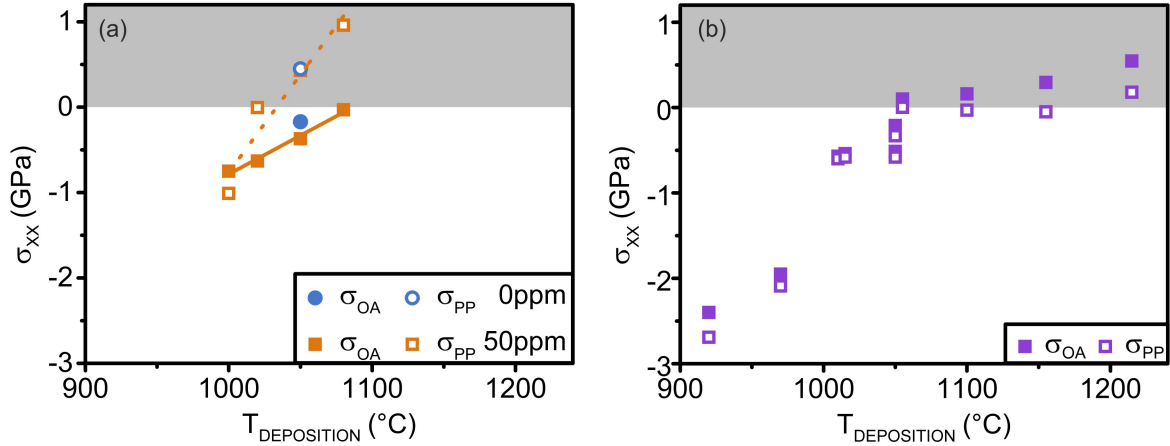


Abbildung 6.2: Variation der intrinsischen Spannungen σ_{OA} und σ_{PP} mit der Depositionstemperatur für (001)-orientierte Diamantschichten mit OA Verkipfung in Richtung (a) [100] und (b) [110]. Die für die Messreihe in (a) verwendeten Substrate stammen vom gleichen Substratwafer und damit vom gleichen Nukleations- und Anwachsprozess wie die in Abbildung 6.1 gezeigten Schichten. Diese Proben wurden mit einer Methankonzentration von 4 % und 0 ppm (blau) bzw. 50 ppm (orange) Stickstoff gewachsen. Für die Proben in (b) wurde 8 % Methan und ebenfalls 50 ppm Stickstoff verwendet. Die Schichtdicken lagen zwischen 2,2 μm und 4,8 μm .

soren sind dabei in und senkrecht zur OA Richtung orientiert. In Anlehnung an die Nomenklatur aus Kapitel 5 werden die zugehörigen beiden Hauptwerte σ_{11} und σ_{22} des Spannungstensors deswegen ebenfalls als σ_{OA} bzw. σ_{PP} bezeichnet.

Für beide Komponenten wird ab ca. 1050°C ein einsetzendes Sättigungsverhalten beobachtet, durch das die intrinsische Spannung zwischen 1050°C und 1120°C um lediglich ca. 0,5 GPa anwächst und anschließend bis 1150°C nahezu konstant bleibt. Dabei zeigen die Datenpunkte im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abhängigkeit von der verwendeten Stickstoffkonzentration im Prozessgas.

In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss der Methankonzentration auf die Ausbildung der intrinsischen Spannungen analysiert. Hierfür wurden ausschließlich Substrate verwendet, deren Diamantschicht in Richtung [100] verkippt ist. Die bei einer Gaszusammensetzung von 4 % Methan und 50 ppm Stickstoff in Wasserstoff entstehenden Spannungszustände sind in Abbildung 6.2 (a) über der Depositionstemperatur aufgetragen.

Es zeigt sich, dass die Reduzierung der Methankonzentration den Verlauf der Spannungskomponenten auch für diese Wachstumsorientierung deutlich beeinflusst. So kommt es hier nicht zu dem Sättigungsverhalten, das für einen Methangehalt von 8 % im Bereich des Spannungsnullpunkts beobachtet wurde. Stattdessen zeigen σ_{OA} und σ_{PP} einen linearen Verlauf, bei dem für die beiden Komponenten Steigungen von 0,009 GPa/°C bzw. 0,023 GPa/°C erreicht werden. Hierdurch ergibt sich die Aufhebung der Spannungs-

anisotropie bei einer Depositionstemperatur von ca. 1010°C. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur baut sich die Anisotropie mit invertiertem Vorzeichen wieder zu einem Wert von 1 GPa bei 1080°C auf. Eine zusätzlich mit 50 ppm Stickstoff hergestellte Kontrollprobe (blauer Datenpunkt in Abbildung 6.2 (a)) zeigt außerdem, dass Stickstoff hier ebenfalls keine signifikanten Auswirkungen auf die intrinsischen Spannungen hat.

Um den Einfluss der verwendeten OA Verkipfung auf den Verlauf von σ_{OA} und σ_{PP} zu analysieren, wurden in einem nächsten Schritt Diamantschichten auf Substraten mit OA Verkipfung in Richtung [110] abgeschieden. Für die Zusammensetzung des Prozessgases wurde dabei wieder eine Methankonzentration von 8 % zusammen mit 50 ppm Stickstoff gewählt. Hierdurch konnte die Temperaturabhängigkeit der für diese Schichten bestimmten Spannungswerte in Abbildung 6.2 (b) direkt mit den in orange dargestellten Messergebnissen aus Abbildung 6.1 verglichen werden.

Für diesen Substrattyp ergeben sich ebenfalls biaxiale, nicht rotationssymmetrische Spannungszustände, die auch hier ein Sättigungsverhalten im Bereich zwischen 1050°C und 1200°C zeigen. Dabei ist die auftretende Anisotropie im Vergleich zu den Diamantschichten mit OA Verkipfung in Richtung [100] deutlich schwächer ausgeprägt, und zeigt auch keine Invertierung des Vorzeichens. Lediglich an den beiden Rändern des betrachteten Temperaturintervalls misst man mit 0,3 GPa Unterschiede, die im Rahmen der Messgenauigkeit signifikant sind. Im restlichen Bereich ergeben sich dagegen nahezu isotrope Spannungszustände, wodurch die Ausrichtung der Hauptachsen des Tensors nur für ausgewählte Proben mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden konnte. Für diese wurde ebenfalls eine Orientierung in und senkrecht zur OA Richtung gefunden, was in Einklang mit den beschriebenen Symmetrieeigenschaften der Vizinalfläche steht. Aus diesem Grund werden auch hier die Benennungen σ_{OA} bzw. σ_{PP} für σ_{11} bzw. σ_{22} verwendet.

Durch das Wachstum auf (001)-orientierten Diamantoberflächen mit OA Verkipfung in Richtung [100] bzw. [110] kommt es ähnlich wie für (111)-orientiertes Material zur Ausbildung anisotroper Spannungszustände. Die Orientierung der Hauptachsen der Spannungstensoren in und senkrecht zur OA Richtung wurde bereits für (111)-orientierte Proben mit OA Richtung in [110] bzw. [112] beobachtet. Deren Diamantoberflächen weisen wie die hier vorliegenden Vizinalflächen nur noch eine verbleibende Spiegelebene auf, in der die jeweilige OA Richtung liegt (siehe Tabelle 5.1). Ähnlich zu den beim (111)-orientierten Diamantwachstum und den in [Fis12] gemachten Beobachtungen geht der Spannungszustand der Schichten mit steigender Temperatur von Druck- in den Bereich der Zugspannungen über. Dabei liegen die Spannungswerte, die sich für (001)-orientierte Schichten ergeben bei vergleichbaren Wachstumstemperaturen deutlich weiter im kompressiven Bereich als die, die in Kapitel 5 für (111) Diamant gemessen wurden. Dies passt sehr gut zu dem von Fischer *et al.* gefundenen Trend, der in Abbildung 2.23 dargestellt ist.

Deutliche Abweichungen zeigen sich zwischen den beiden Wachstumsorientierungen auch bei der Größe der auftretenden Anisotropie. Während sich bei (111) Diamant, wie in den Abbildungen 5.3 (a) und 5.10 zu sehen, Werte von mehreren GPa ausbilden, beträgt die größte Differenz zwischen σ_{OA} und σ_{PP} , die hier beim Wachstum auf (001) Flächen gemessen wurde lediglich ca. 1 GPa

Ein weiterer Unterschied stellt das in den Abbildungen 6.1 und 6.2 (b) beobachtete Sättigungsverhalten des Verlaufs von σ_{OA} und σ_{PP} über der Depositionstemperatur dar. Dieses steht im Gegensatz zu der streng linearen Temperaturabhängigkeit, die für alle in Kapitel 5 untersuchten (111)-orientierten OA Diamantschichten beobachtet wurde. Bei ihnen können Temperaturänderungen von 30°C bereits Spannungsänderungen von teilweise deutlich mehr als 1 GPa verursachen (siehe Abbildung 5.12). Ein Temperaturintervall von 100°C konnte dagegen aufgrund der hohen sich ausbildenden Spannungen für keinen der verwendeten (111)-orientierten Substratwafer abgedeckt werden.

Das Einsetzen der Sättigung kann bei (001)-orientiertem Diamant bereits anhand der von Fischer *et al.* publizierten Daten erkannt werden, die in Abbildung 6.1 in rot aufgetragen sind. Sie stammen von 7 ± 2 µm dicken OA Schichten, die bei einer Methankonzentration von 10 % gewachsen wurden. Es zeigt sich, dass die Datenpunkte trotz der leicht unterschiedlichen Bedingungen gut zum Verlauf der in dieser Arbeit gemessenen Werte passen.

Da die im Sättigungsbereich vorherrschende Anisotropie mit etwa 0,4 GPa nur moderate Werte aufweist, kann Diamant auf der (001) Fläche bei den hier verwendeten Gaszusammensetzungen in einem breiten Temperaturintervall hinreichend spannungsfrei gewachsen werden. Somit tritt die in Abbildung 5.4 für (111)-orientierten Diamant gezeigte Entstehung von Rissen mit ausgeprägter Vorzugsorientierung entlang einer kristallographischen Orientierung nur sehr selten auf. Dementsprechend sind die anisotropen Spannungszustände trotz intensiver Studien an (001)-orientiertem Diamant vermutlich bis jetzt noch unentdeckt geblieben.

Die Reduzierung der Methankonzentration von 8 % auf 4 % hat auch für (001)-orientiertes Diamantwachstum einen deutlichen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Spannungsponenten. So ergeben sich hier für σ_{OA} und σ_{PP} anstatt eines Sättigungsverhaltens lineare Verläufe mit unterschiedlichen Steigungen. Durch diese zeigt die Spannungsanisotropie bei einer Temperatur von ca. 1010°C einen Nullpunkt, und wächst für höhere bzw. niedrigere Temperaturen mit unterschiedlichem Vorzeichen an.

Zusammenfassend hat sich gezeigt, dass intrinsische Spannungen für (001)-orientierten Diamant einen deutlich weniger kritischen Einfluss haben als für (111)-orientierten. Die gemessenen Spannungsanisotropien liegen mit Maximalwerten von etwa 1 GPa deutlich unter denen, die sich auf der (111) Fläche ergeben haben. Darüber hinaus sorgt insbesondere das für einen Methangehalt von 8 % beobachtete Sättigungsverhalten im

Bereich des Spannungsnullpunkts dafür, dass kleine Abweichungen von der Idealtemperatur keine hohen intrinsischen Spannungen zur Folge haben. Somit können in einem Temperaturintervall von etwa 50°C (001)-orientierte Diamantschichten mit Dicken von mehreren 100 µm routinemäßig gewachsen werden.

Als allgemeines Ergebnis bleibt außerdem festzuhalten, dass das Wachstum auf der (001) Fläche im Vergleich zu dem auf der (111) Ebene wesentlich robuster gegenüber leichten Veränderungen der Gaszusammensetzung ist. Lediglich bei großen Veränderungen der Methankonzentration ergeben sich für die Verläufe von σ_{OA} und σ_{PP} deutlich unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten.

Untersuchungen zur Propagation von Versetzungen mittels TEM

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Spannungszustände von (001)- und (111)-orientiertem Diamant analysiert, wobei sich in beiden Fällen eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Spannungskomponenten ergab. Diese prinzipielle Abhängigkeit steht im Einklang mit dem von Fischer *et al.* vorgeschlagenen Modell des effektiven Versetzungskletterns aus Kapitel 2.3. Trotz zahlreicher Indizien, die dessen Plausibilität stützen [Fis12], konnten wesentliche Aussagen des Modells bis jetzt noch nicht direkt nachgewiesen werden. Ziel dieses Kapitels ist es, systematische Korrelationen zwischen dem Propagationsverhalten von Versetzungen und dem Aufbau von intrinsischen Spannungen zu zeigen und damit den ersten direkten Beweis für die Gültigkeit der Annahmen zu liefern. Darüber hinaus soll das Modell hier zusätzlich noch erweitert werden, um die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebene Ausbildung biaxialer anisotroper Spannungszustände zu verstehen, für die bis jetzt noch kein Erklärungsansatz existiert.

Die hierfür notwendige direkte Beobachtung des Verlaufs von Versetzungslinien im Kristall wird mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchgeführt. Durch sie können sowohl einzelne Versetzungen, als auch Versetzungsbündel sichtbar gemacht werden und ihre Linien- und Burgersvektoren bestimmt werden. Für die bei Diamant CVD Verfahren am häufigsten verwendete [001] Wachstumsrichtung ist die Orientierung von Versetzungslinien entlang [001] charakteristisch. Abhängig von ihrem Burgersvektor vom Typ $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ unterscheidet man dabei zwischen 45° und 90° Versetzungen, deren Gleitebenen $\{100\}$ bzw. $\{110\}$ Flächen sind [Fuj06] [Fuj07]. Zu diesen Versetzungen wurden in den letzten Jahrzehnten viele theoretische und experimentelle Untersuchungen durchgeführt, bei denen [May15] und [Kle16] zu den aktuellsten zählen.

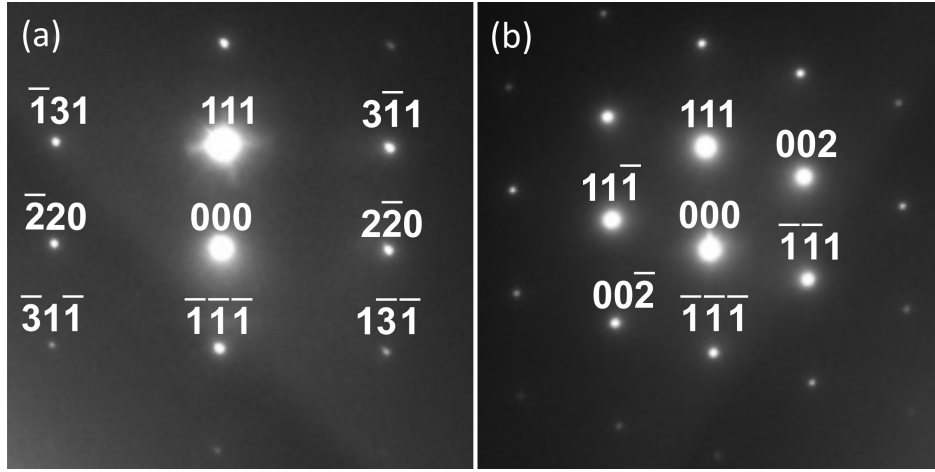


Abbildung 7.1: Charakteristische Feinbereichsbeugungsaufnahmen für die beiden Zonenachsen (a) $[11\bar{2}]$ und (b) $[1\bar{1}0]$ [Gal17].

Für homoepitaktisch auf (111) Spaltflächen gewachsenen Diamant wurden erste TEM Untersuchungen zu den Eigenschaften von Versetzungen von Araújo *et al.* durchgeführt [Ara10]. Die Autoren beobachteten eine zum primären Gleitsystem $\{111\} \langle 110 \rangle$ von Diamant passende Propagation der Versetzungen entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtungen.

Zur Charakterisierung der Versetzungen in den im Rahmen dieser Arbeit gewachsenen Proben wurden Hellfeldaufnahmen in der $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ plan-view Projektion, sowie cross-section Aufnahmen entlang der beiden zueinander senkrecht stehenden Richtungen $[11\bar{2}]$ und $[1\bar{1}0]$ durchgeführt. Für (111) -orientierten Diamant mit OA Verkipfung in Richtung $[112]$ bzw. $[110]$ sind diese parallel zu den Tensorhauptachsen σ_{OA} bzw. σ_{PP} orientiert. Um die Orientierung der Zonenachse in den TEM Bildern eindeutig zu identifizieren, wurden zusätzlich mit Hilfe der Feinbereichsbeugung Aufnahmen gemacht. Die charakteristischen Muster, die sich dabei für die $[11\bar{2}]$ und $[1\bar{1}0]$ Zonenachse ergeben sind in Abbildung 7.1 (a) bzw. (b) dargestellt. Für viele der durchgeführten cross-section Messungen wurde auch die WBDF Methode angewandt, da hierdurch die Versetzungen mit höherem Kontrast dargestellt werden können. Darüber hinaus wurden Aufnahmen im Hochauflösungsmodus entlang der $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ Zonenachse durchgeführt, um den Typ von Versetzungen mit Linienvektor in Richtung $[111]$ über eine Bestimmung des Burgersvektors auf atomarer Ebene zu ermitteln.

Für die Untersuchungen wurden eine Reihe von on-axis und OA Proben hergestellt, wobei letztere von dem bereits in Kapitel 5.2 verwendeten Wafer 3 (siehe Tabelle 5.2) stammen. Die Charakteristika der Proben sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Bei den Proben H und I handelt es sich um on-axis Einzelschichten, die isotrop unverspannt (Probe H) bzw. stark isotrop verspannt (Probe I) sind, während Probe K eine stark anisotrop verspannte OA Einzelschicht ist. Die Proben J und L bestehen dagegen beide aus einer Doppelschicht, die auf einem on-axis bzw. OA Substrat in zwei

Einzelschritten deponiert wurden. Die Bedingungen wurden in beiden Fällen dabei so gewählt, dass im jeweils ersten Prozessschritt eine unverspannte untere (bottom) Lage mit mehreren μm Dicke gewachsen wurde. Im darauffolgenden zweiten Schritt wurden die Prozessparameter so gewählt, dass die abgeschiedene obere (top) Schicht unter starken Druckspannungen steht, wobei diese bei Probe J isotrop und bei Probe L stark anisotrop sind.

Der Aufbau dieser beiden Doppelschichten ist in Abbildung 7.5 gezeigt. Durch diesen können die Spannungswerte und die Mosaikbreite für die jeweils obere Lage J_{top} und L_{top} nicht direkt bestimmt werden, da das Röntgenbeugungssignal dieser dünnen Schichten von den dickeren darunter liegenden Schichten überlagert wird, was eine genaue Messung unmöglich macht. Ähnliches gilt für die Schicht L_{bottom} , auf der die Schicht L_{top} ohne Unterbrechung des Wachstumsprozesses gewachsen wurde, wodurch keine zwischenzeitliche Röntgenmessung an L_{bottom} möglich war. Um dennoch Informationen über die Eigenschaften dieser Schichten zu erhalten, wurden bei nominell identischen Prozessparametern Referenzproben mit Schichtdicken von ca. 3 μm gewachsen. Die Mosaikbreite und die Spannungswerte dieser Proben wurden per XRD bestimmt und sind für J_{top} , L_{top} und L_{bottom} in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Probe	Orientierung	[CH ₄] (%)	T (°C)	d (μm)	$\sigma_{11/\text{OA}}$ (GPa)	$\sigma_{22/\text{PP}}$ (GPa)	Tilt / Twist (°)
H	on-axis	2	880	3,5	-0,1	0,1	0,60/0,70
I	on-axis	2	860	2,5	-1,8	-2,1	0,52/0,78
J_{top}	on-axis	2	820	0,3	-2,7	-2,5	0,46/0,60
J_{bottom}	on-axis	2	870	3,0	0,0	0,0	0,53/0,60
K	4,5° OA	2,5	880	4,0	-1,8	0,3	0,32/0,57
L_{top}	4,5°OA	2,5	860	0,7	-3,9	0,3	0,35/0,69
L_{bottom}	4,5°OA	2,5	925	10	0,3	0,1	0,33/0,56

Tabelle 7.1: Überblick über die Wachstumsparameter und die resultierenden Werte der intrinsischen Spannungen und Mosaikbreiten für die in diesem Kapitel untersuchten Diamantschichten. Die Proben H, I und K sind Einzelschichten, während J und L Doppelschichten sind, bei denen eine stark druckverspannte top-Schicht auf einer unverspannten bottom-Schicht deponiert wurde. Die für die Schichten J_{top} , L_{top} und L_{bottom} angegebenen Werte für Spannung und Mosaikbreite sind über Referenzproben, bestimmt worden, die mit jeweils nominell identischen Prozessparametern gewachsen wurden. Die beiden OA Proben stammen von Wafer 3.

Ziel der beiden Zweischichtsysteme ist es, mit ihrer Hilfe über cross-section TEM

Aufnahmen das Verhalten von Versetzungen an der Grenzfläche zwischen zwei Schichten mit stark unterschiedlichen Spannungszuständen zu analysieren. Um für die hier verwendeten Proben eine Korrelation zwischen dem makroskopischen Spannungszustand und der Propagationsrichtung der Versetzungen finden zu können, muss ihre Versetzungsdichte über dem von Fischer *et al.* gefundenen kritischen Mindestwert von $10^7/\text{cm}^2$ liegen [Fis13], da für kleinere Versetzungsdichten kein nennenswerter Aufbau von intrinsischen Spannungen stattfinden würde. Hinzu kommt das grundsätzliche Problem bei TEM-Untersuchungen, dass eine hinreichend große Anzahl an Versetzungen im transmittierbaren Probenvolumen vorhanden sein muss, um statistisch signifikante Aussagen treffen zu können. Wie später im Kapitel 9.2 gezeigt werden wird, liegt die Versetzungsdichte der hier verwendeten Probendicken im Bereich von $10^9/\text{cm}^2$ und damit für die Untersuchungen in einem günstigen Bereich.

7.1 Unverspannte on-axis Schicht

In einem ersten Schritt wird mit der makroskopisch unverspannten on-axis Einzelschicht (Probe H) der unkomplizierteste Fall betrachtet. Die Probe wurde zunächst auf die in Kapitel 3.6 erläuterte Art präpariert, und anschließend plan-view Hellfeldaufnahmen von ihr in $[111]$ Richtung aufgenommen. Die projizierte Dicke der gemessenen TEM Lamelle von 245 nm wurde dabei mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie bestimmt. Die Ergebnisse der TEM Aufnahme sind in Abbildung 7.2 (a) gezeigt.

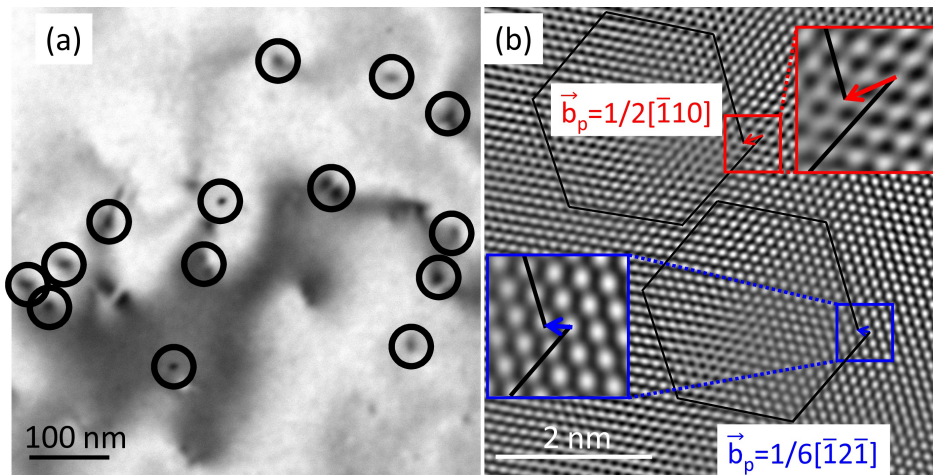


Abbildung 7.2: (a) Plan-view Aufnahme der Probe H in Richtung $[111]$. Die deutlich sichtbaren dunklen Punkte, die von schwarzen Kreisen markiert sind, resultieren aus der Projektion von Versetzungen, deren Linienvektoren recht genau in $[111]$ Richtung zeigen. (b) Burgersumläufe für zwei Versetzungen, von denen eine in den vergrößerten Bereichen als reine Stufenversetzung (roter Burgersvektor) und eine als Mischtypversetzung (projizierter Burgersvektor in blau) identifiziert werden kann. Bild aus [Gal17].

Die dargestellte Projektion der Versetzungslinien entlang der $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ Zonenachse liefert hier symmetrische Punkte, die in keine Richtung eine Verbreiterung aufweisen, wie man es für die Projektion einer geneigten Linie erwarten würde. Hieraus kann gefolgert werden, dass die Propagationsrichtung der Versetzungslinien über die gesamte betrachtete Schichtdicke nur geringe Abweichungen von der $[111]$ Richtung aufweisen kann.

Um genauere Informationen über die Art der Versetzungen zu gewinnen, wurden Hochauflösungsaufnahmen in einem anderen Bereich der Probe mit einer Dicke von nur wenigen 10 nm durchgeführt. Eine dieser Messungen ist nach vorangegangener Fourierfilterung in Abbildung 7.2 (b) gezeigt. Mit Hilfe der beiden dargestellten Burgersumläufe kann im oberen Teil der Abbildung eine reine Stufenversetzung mit einem Burgersvektor vom Typ $\frac{1}{2}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ (rot), der senkrecht zur $[111]$ Richtung liegt, identifiziert werden. Der untere Teil der Darstellung zeigt dagegen eine Mischtypversetzung, deren in die Beobachtungsebene projizierter Burgersvektor vom Typ $\frac{1}{6}\langle 1\bar{2}1 \rangle$ ist und in einem Winkel von $35,3^\circ$ zur $[111]$ Richtung steht. Die Präsenz von Shockley Partialversetzungen kann aufgrund des Fehlens von Stapelfehlern ausgeschlossen werden.

Um das beobachtete Propagationsverhalten der Versetzungen in Probe A über einen größeren Bereich hinweg zu bestätigen, wurden cross-section Aufnahmen entlang der beiden zueinander senkrechten Richtungen $[11\bar{2}]$ und $[1\bar{1}0]$, die beide in der (111) Ebene liegen, durchgeführt. Hierzu wurden die in Abbildung 7.5 skizzierten TEM Lamellen #1 und #2 aus der ebenfalls unverspannten on-axis Schicht J_{bottom} präpariert.

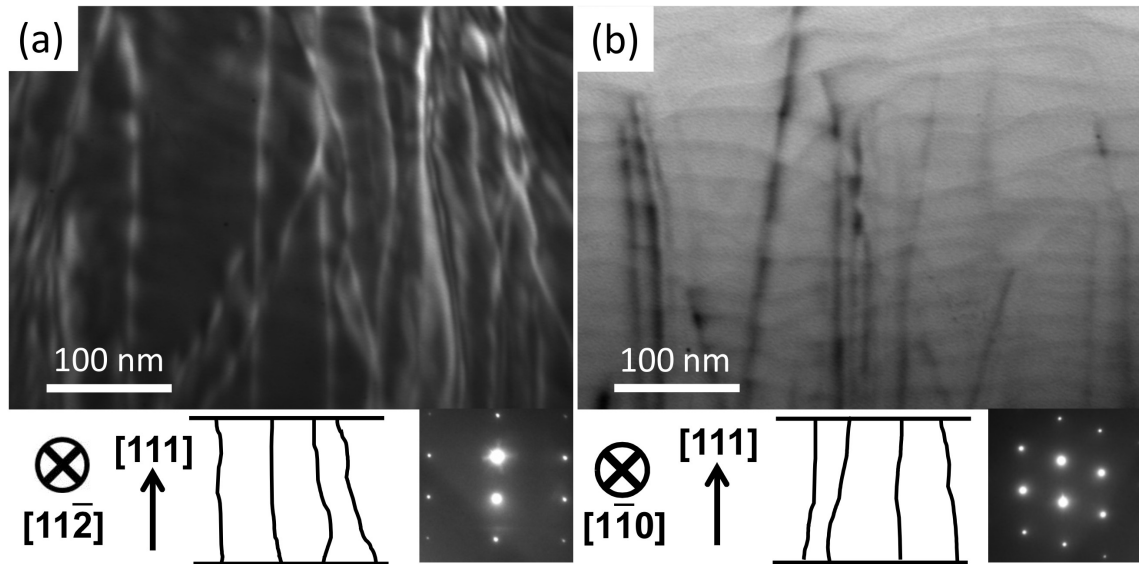


Abbildung 7.3: Cross-section TEM Bilder der isotrop unverspannten on-axis Schicht J_{bottom} , die entlang der (a) $[11\bar{2}]$ (Dunkelfeld) und (b) $[1\bar{1}0]$ (Hellfeld) Zonenachse aufgenommen wurden. Die unteren Teile der Abbildung zeigen die jeweils aufgenommenen SAD Muster sowie einen skizzierten Verlauf der Versetzungspropagation. Bild aus [Gal17].

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 7.3 zusammen mit den zugehörigen

SAD Aufnahmen und einer schematischen Darstellung des Versetzungsverlaufs gezeigt. Auch bei diesen Aufnahmen ergibt sich für beide Blickrichtungen ein präferentieller Verlauf der Versetzungslinien entlang der $[111]$ Richtung. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit den plan-view Messungen in Abbildung 7.2. Das abrupte Verschwinden oder Auftauchen einiger Versetzungslinien in den cross-section Aufnahmen ist dabei ein Messartefakt, das der geringen Dicke der TEM Lamelle geschuldet ist. Versetzungen, die leicht geneigt zur betrachteten Ebene verlaufen, können somit an einem gewissen Punkt in den dünnen Film hinein- oder aus ihm hinauslaufen.

7.2 Verspannte on-axis Einzel- und Doppelschicht

Der Zusammenhang zwischen dem Aufbau von intrinsischen Spannungen und dem Verlauf der Versetzungslinien im Kristall wurde für die unter starker isotroper Druckspannung stehende on-axis Probe I (vgl. Tabelle 7.1) analysiert. Hierfür wurde in Analogie zu den Untersuchungen an der unverspannten Probe H zunächst eine Hellfeldaufnahme in plan-view Anordnung entlang der $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ Richtung durchgeführt. Diese ist zusammen mit dem aufgenommenen SAD Muster in Abbildung 7.4 gezeigt. Anstatt von weitgehend rotationssymmetrischen Punkten wie in Abbildung 7.2 entsteht in diesem Fall bei der Projektion der Versetzungslinien entlang der $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ Richtung ein von kurzen Streifen dominiertes Muster. Diese zeigen in der Ebene eine schwach ausgeprägte Vorzugsorientierung in die drei $[11\bar{2}]$, $[\bar{1}2\bar{1}]$, $[\bar{2}1\bar{1}]$ und die drei $[1\bar{1}0]$, $[01\bar{1}]$ und $[\bar{1}01]$ Richtungen.

Aus diesen Beobachtungen lassen sich zwei zentrale Schlüsse ziehen. Zum einen ist in der isotrop verspannten Probe eine deutliche Abweichung der Linienvektoren \vec{l} der Versetzungen von der $[111]$ Richtung zu erkennen. Zum anderen gibt es zwischen den kristallographisch symmetrieäquivalenten Richtungen, in die die projizierten Versetzungslinien ausgerichtet sind, keinerlei feststellbare Unterschiede. Dies steht in guter Korrelation mit sowohl den Symmetrieeigenschaften der (111) Fläche, als auch mit dem isotropen Spannungszustand.

Um den Zusammenhang zwischen der Propagationsrichtung der Versetzungen und dem Spannungszustand noch klarer herausarbeiten zu können, wird eine Grenzfläche zwischen einer unverspannten und einer stark verspannten Probenschicht benötigt. Diese konnte durch die präzise Wahl der Prozessbedingungen beim Wachstum von Probe J erreicht werden. In einem ersten Schritt wurde dabei die isotrop unverspannte Lage J_{bottom} gewachsen, auf der anschließend in einem zweiten separaten Prozess bei reduzierter Wachstumstemperatur die stark druckverspannte Schicht J_{top} (siehe Tabelle 7.1) deponiert wurde.

Aus dem Grenzflächenbereich dieser Probe wurden die in Abbildung 7.5 skizzierten TEM Lamellen #3 und #4 präpariert. Mit Hilfe von cross-section TEM Aufnahmen

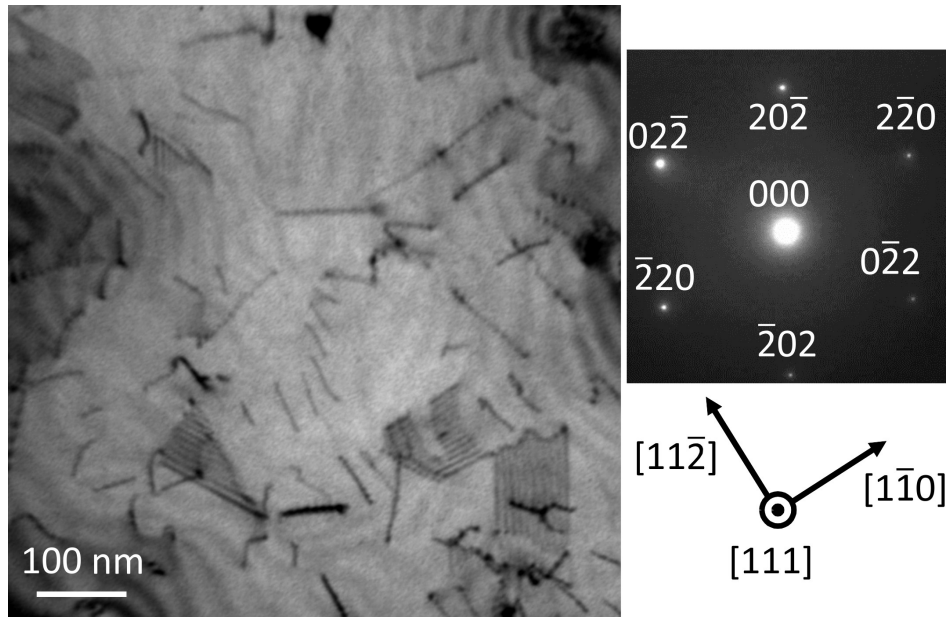


Abbildung 7.4: Plan-view TEM Aufnahme der Probe I in Richtung $[\bar{1}\bar{1}1]$, die den in die Ebene projizierten Verlauf geneigter Versetzungen zeigt. Das beigefügte SAD Muster spezifiziert die kristallographische Orientierung der Probe. Bild aus [Gal17].

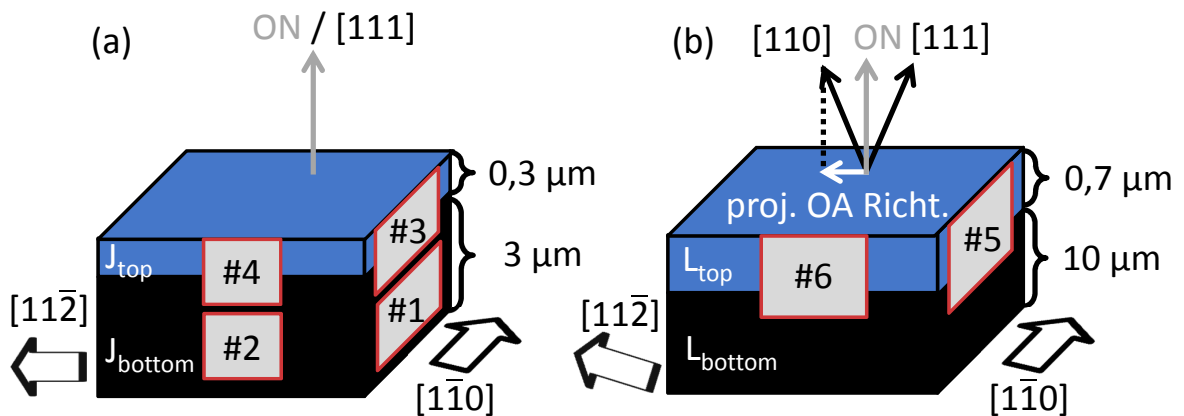


Abbildung 7.5: (a) On-axis Probe J, bei der die isotrop druckverspannte Schicht J_{top} auf der isotrop unverspannten unteren Lage J_{bottom} deponiert wurde. (b) OA Probe L, die aus der anisotrop druckverspannten Schicht L_{top} und der darunterliegenden isotrop unverspannten Schicht L_{bottom} besteht. Die Oberflächennormale ON der Probe L ist in $[110]$ Richtung verkippt. Die rot schraffierten Rechtecke stellen die TEM Lamellen #1 - #6 dar, die für cross-section Untersuchungen präpariert wurden.

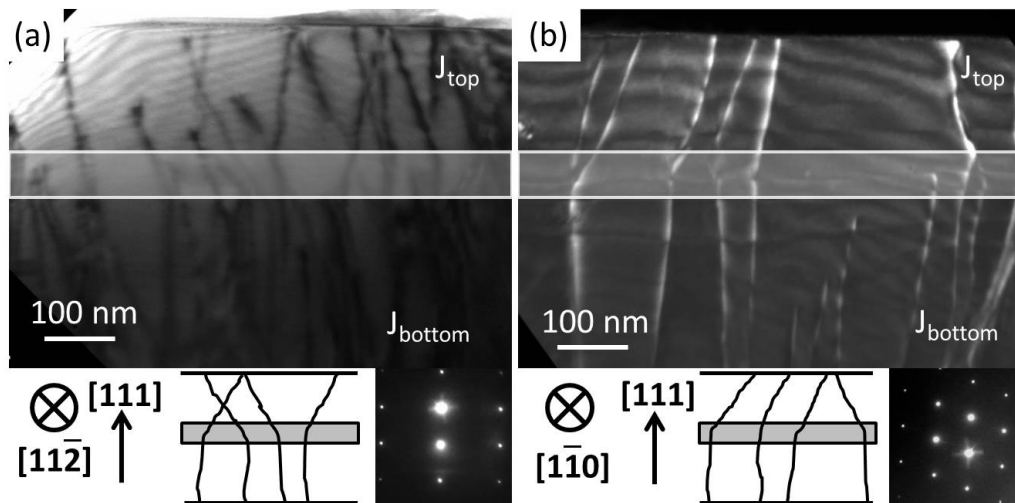


Abbildung 7.6: Cross-section TEM Bilder, die entlang der (a) $[11\bar{2}]$ (Hellfeld) und (b) $[1\bar{1}0]$ (WBDF) Zonenachse aufgenommen wurden und den Bereich der Grenzfläche zwischen den Schichten J_{bottom} und J_{top} zeigen. Im unteren Teil der Abbildung werden die zugehörigen SAD Beugungsbilder sowie skizzierte Verläufe der Versetzungspropagation dargestellt.

projiziert entlang $[11\bar{2}]$ (#3) und $[1\bar{1}0]$ (#4) konnte über diese beiden Lamellen zum einen das Verhalten der Versetzungen an der Grenzfläche studiert werden, und zum anderen die Verläufe der Versetzungslinien auf mögliche Anisotropien untersucht werden. Die Hell- bzw. Dunkelfeldaufnahmen sind für die beiden Betrachtungsrichtungen in Abbildung 7.6 (a) bzw. (b) dargestellt. Die zusätzlich eingezeichneten, halbtransparenten horizontalen Balken markieren den Grenzflächenbereich zwischen den beiden Schichten J_{bottom} und J_{top} , in dem die Wachstumsbedingungen verändert wurden. Die im unteren Bereich der Abbildungen präsentierten SAD Muster geben die kristallographische Orientierung für die jeweilige Aufnahme an, während die skizzierten Verläufe der Versetzungslinien die Messergebnisse verdeutlichen.

In beiden Teilen der Abbildung bestätigt sich für die unten liegende Schicht J_{bottom} der Verlauf der Versetzungen in $[111]$ Richtung, der für unverspannte on-axis Schichten bereits gezeigt wurde. An der Grenzfläche zur stark isotrop verspannten Lage J_{top} zeigt sich ein abruptes Abknicken der Versetzungen nach rechts und nach links, wobei Winkel von bis zu 25° erreicht werden. In Kombination mit den Beobachtungen aus den Abbildungen 7.2, 7.3 und 7.4 kann auf einen direkten Zusammenhang zwischen der Neigung von Versetzungslinien und dem Aufbau von intrinsischen Spannungen geschlossen werden.

7.3 Anisotrop verspannte OA Einzel- und OA Doppelschicht

Das Wachstum auf (111) Oberflächen mit einer OA Verkipfung verursacht häufig die Ausbildung nicht rotationssymmetrischer Spannungszustände (siehe XRD Untersuchungen in den Kapiteln 5.1 und 5.2). Um deren Entstehung mit dem Verlauf der Versetzungslinien zu korrelieren wurden zunächst plan-view Untersuchungen an der anisotrop verspannten Einzelschicht (Probe K) durchgeführt. Diese sind in Abbildung 7.7 zusammen mit dem zugehörigen SAD Muster dargestellt. Ähnlich zu der in Abbildung 7.4 dargestellten plan-view Messung der isotrop verspannten on-axis Probe I ergibt sich auch hier für die Projektionen der Versetzungslinien in die Ebene ein von Streifen dominiertes Bild. Aus diesem kann wieder gefolgert werden, dass sich die Linienvektoren der beobachteten Versetzungen stark von der [111] Richtung unterscheiden. Im Gegensatz zu der für Probe I durchgeführten Messung ist hier allerdings eine deutliche Vorzugsrichtung für das Abknicken der Versetzungslinien senkrecht zur projizierten OA Richtung zu erkennen.

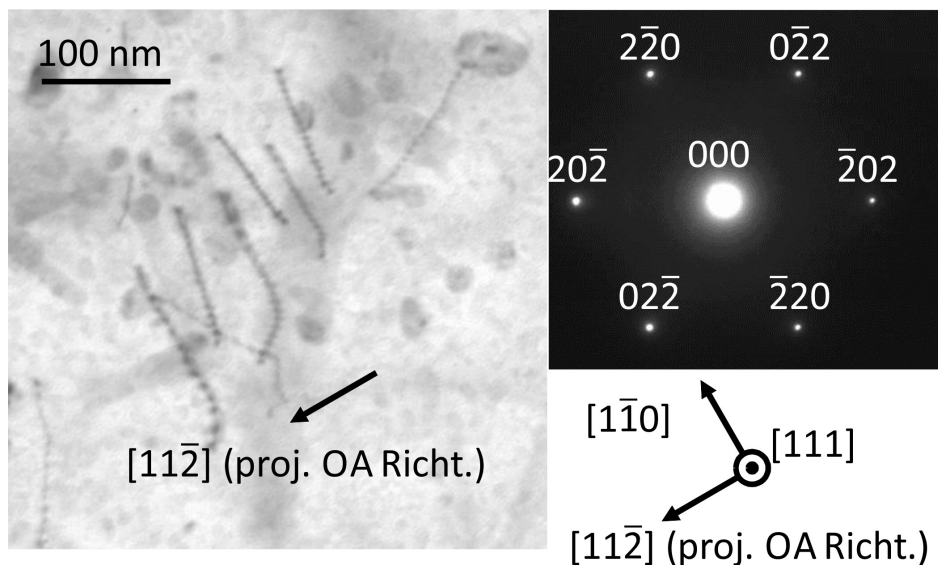


Abbildung 7.7: Plan-view in $[1\bar{1}\bar{1}]$ Richtung aufgenommenes TEM Bild der unter stark anisotropen Spannungen stehenden OA Probe K. Die Aufnahme zeigt den in die Ebene projizierten Verlauf geneigter Versetzungen, während das zusätzlich dargestellte SAD Muster die kristallographische Orientierung der Probe angibt.

Um dieses präferentielle Abknickverhalten weiter zu analysieren sind erneut cross-section TEM Untersuchungen notwendig. Analog zum Vorgehen bei der on-axis Schicht J wurden hierfür aus der zweilagigen Probe L die TEM Lamellen #5 und #6 präpariert (siehe Abbildung 7.5). Sie stammen aus der Grenzflächenregion zwischen der isotrop

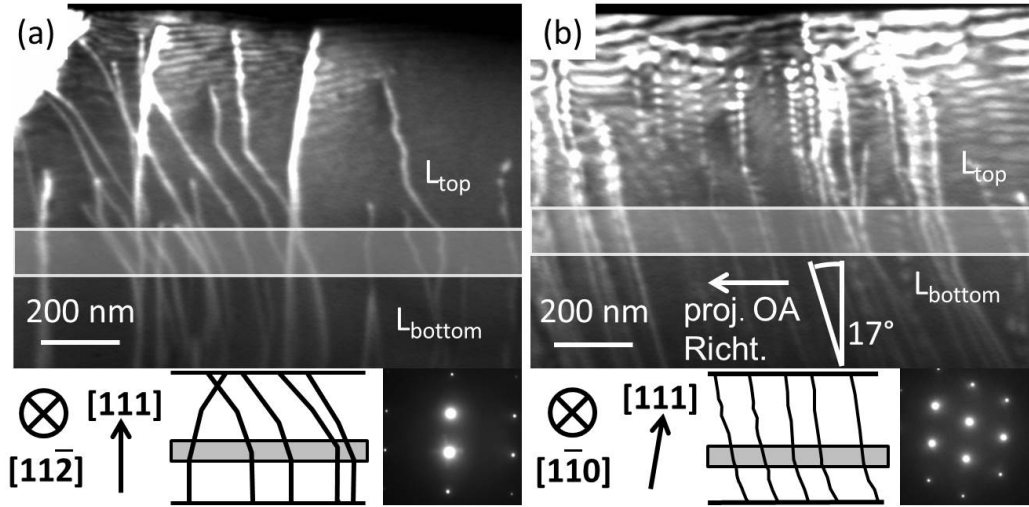


Abbildung 7.8: Cross-section TEM WBDF Bilder, die entlang der (a) $[11\bar{2}]$ (entlang der projizierten OA Richtung) und (b) $[1\bar{1}0]$ (senkrecht zur projizierten OA Richtung) Zonenachse aufgenommen wurden. Die Aufnahmen zeigen den Bereich der Grenzfläche zwischen den Schichten L_{bottom} und Schicht L_{top} . In den unteren Teilen der Abbildung sind die jeweils aufgenommenen SAD Muster sowie ein skizzierter Verlauf der Versetzungspropagation zu sehen.

unverspannten unteren Lage L_{bottom} und der auf ihr deponierten, stark anisotrop druckverspannten Schicht L_{top} (siehe Tabelle 7.1). Für diese beiden Lamellen wurden cross-section Messungen parallel zur projizierten OA Richtung entlang $[11\bar{2}]$ (Lamelle #5), und senkrecht zu dieser Richtung entlang $[1\bar{1}0]$ (Lamelle #6) durchgeführt.

Die WBDF Aufnahmen für die beiden Betrachtungsrichtungen sind in Abbildung 7.8 (a) bzw. (b) dargestellt. Die halbtransparenten horizontalen Balken, die für beide Messungen eingezeichnet sind, markieren den Grenzflächenbereich zwischen den beiden Schichten L_{bottom} und L_{top} , in dem die Wachstumsbedingungen verändert wurden. Im unteren Bereich der Abbildungen geben die SAD Muster die kristallographische Orientierung für die jeweilige Aufnahme an, während skizzierte Verläufe der Versetzungslinien die Messergebnisse verdeutlichen.

In der in Teil (a) dargestellten Aufnahme entlang der projizierten OA Richtung zeigen die Versetzungen in der isotrop unverspannten unteren Schicht L_{bottom} den bereits beobachteten groben Verlauf entlang der $[111]$ Richtung. An der Grenzfläche zur anisotrop druckverspannten Lage L_{top} kommt es wie im Falle der on-axis Probe in Abbildung 7.6 zu einem abrupten Abknicken der Versetzungslinien senkrecht zur OA Richtung.

Bei der in Abschnitt (b) dargestellten Projektion entlang $[1\bar{1}0]$ zeigen die Versetzungslinien dagegen ein stark abweichendes Verhalten. Bereits in der isotrop unverspannten Schicht sind sie um etwa 17° gegen die $[111]$ Richtung verkippt, wobei sich dieser Winkel

beim Übergang in die stark anisotrop verspannte Schicht teilweise deutlich reduziert. Diese unterschiedlichen Neigungswinkel der Versetzungen sind in beiden Lagen der Probe mit einem konstanten Wert $\sigma_{pp} \approx 0$ GPa verbunden.

7.4 Diskussion der TEM Ergebnisse

Bei der Untersuchung der unverspannten on-axis Schichten H und J_{bottom} (Abbildungen 7.2 (a) und 7.3) wurde eine präferentielle Propagation der Versetzungen in [111] Richtung beobachtet. Diese steht in deutlichem Kontrast zu der von Araújo *et al.* ausschließlich beschriebenen Propagation entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtungen [Ara10]. Dafür stimmt sie mit der für (001)-orientiertes Material häufig gefundenen Propagation der Versetzungslinien in Wachstumsrichtung [Gau08] überein. Energetisch kann diese Orientierung allgemein als eine Minimierung der Länge der Versetzungslinie, und damit eine Minimierung der in der Versetzung gespeicherten Energie erklärt werden. Strukturell können Versetzungen mit beliebigen Linienvektoren aus einer Abfolge kurzer, in verschiedene $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ Richtungen orientierter Teilsegmente zusammengesetzt sein [Hor58].

Die für die unverspannten on-axis Proben beobachtete Propagation der Versetzungen ist von zentraler Bedeutung um das Fehlen von intrinsischen Spannungen in der Schicht über das Modell des effektiven Versetzungskletterns aus Kapitel 2.3 zu erklären. Im Rahmen dieses vorgeschlagenen Modells bleibt für Versetzungen, die parallel zur Wachstumsrichtung propagieren die Anzahl der Einheitszellen pro Fläche bei der Deposition weiterer Monolagen konstant (siehe Abbildung 2.24). Somit findet kein effektives Klettern der Versetzung und damit auch kein Aufbau von intrinsischen Spannungen statt.

Bei den isotrop druckverspannten Schichten I und J_{top} wird dagegen sowohl in den plan-view, als auch in den cross-section Aufnahmen (Abbildung 7.4 bzw. 7.6) für die Versetzungen eine deutliche Abweichung der Propagation von der [111] Richtung beobachtet. Dies ist der erste Beweis für eine direkte Korrelation zwischen der Neigung von Versetzungslinien und dem Aufbau intrinsischer Spannungen. Das zunächst wenig intuitive Abknicken der Versetzungslinien in beide Richtungen in Abbildung 7.6 kann dabei im Modell des effektiven Versetzungskletterns anhand von Abbildung 2.24 erklärt werden. Dort wird dargestellt, wie zwei Versetzungen, deren Burgersvektoren antiparallel zueinander orientiert sind, bei in entgegengesetzten Richtungen geneigten Versetzungslinien \vec{l}_1 und \vec{l}_6 bzw. \vec{l}_3 und \vec{l}_4 die gleiche Art von Spannung verursachen. Eine tiefergehende Bestätigung der Richtigkeit des Modells könnte erreicht werden, wenn bei den beobachteten Versetzungen das Abknickverhalten eindeutig mit dem Aufbau der makroskopisch gemessenen Druck- bzw. Zugspannungen in Verbindung gebracht werden könnte. Hierzu wäre es allerdings notwendig, zusätzlich zur Änderung

der Propagationsrichtung der Versetzungen auch noch ihren Burgersvektor inklusive seines Vorzeichens zu bestimmen, was mit den hier verwendeten TEM Methoden nicht möglich ist.

Die Ausbildung isotroper Spannungszustände kann somit gut im Rahmen des Modells des effektiven Versetzungskletterns erklärt werden kann. Für die Beschreibung der bei OA gewachsenen Diamantschichten beobachteten anisotropen Spannungszustände muss das Modell allerdings erweitert werden. Um bei den hierfür durchgeführten TEM Untersuchungen an OA Proben eine maximale Aussagekraft zu erreichen sind Schichten notwendig, bei denen einerseits ein maximaler Unterschied zwischen den Absolutwerten von σ_{OA} und σ_{PP} besteht und bei denen diese außerdem auch deutlich verschiedene Temperaturabhängigkeiten aufweisen.

Aus diesem Grund wurden OA Proben verwendet, die von dem in Kapitel 5.2 bereits untersuchten Wafer 3 (siehe Tabelle 5.2) stammen. Auf diesen können wie in Abbildung 5.10 zu sehen bei einer Methankonzentration von 2,5 % einerseits Wachstumsbedingungen erreicht werden, die den Aufbau von intrinsischen Spannungen verhindern ($T = 925^\circ\text{C}$) und andererseits solche, die stark anisotrope Spannungszustände liefern, bei denen eine Aufspaltung von mehr als 4 GPa zwischen σ_{OA} und σ_{PP} entsteht ($T = 860^\circ\text{C}$). Dabei zeigt σ_{PP} eine verschwindende Temperaturabhängigkeit, während σ_{OA} mit $0,05 \text{ GPa}/^\circ\text{C}$ sehr stark mit der Temperatur variiert. Somit liegt bei einer Probe die bei niedriger Depositionstemperatur gewachsen wird entlang der $[11\bar{2}]$ Richtung eine starke Verspannung vor, während sie in $[1\bar{1}0]$ Orientierung quasi spannungsfrei ist.

In der zunächst durchgeführten plan-view Messung der Probe K zeigen die Projektionen der Versetzungen in die Betrachtungsebene ein Muster aus Streifen, die präferentiell senkrecht zur projizierten OA Richtung orientiert sind. Wie in Abbildung 2.24 skizziert, erzeugt das Klettern einer Versetzung in x-Richtung eine Dehnung in die dazu senkrechte y-Richtung. Der Großteil der daraus resultierenden Spannungen zeigt ebenfalls in y-Richtung, während ein um eine Größenordnung kleinerer Spannungsbeitrag entlang der Richtung des Kletterns zeigt. Wie in Tabelle 7.1 zusammengefasst, zeigen die Spannungskomponenten der hier untersuchten Probe K Werte von $\sigma_{OA} = -1,8 \text{ GPa}$ und $\sigma_{PP} = 0,3 \text{ GPa}$. Diese im Wesentlichen uniaxialen Spannungen können dementsprechend durch Versetzungen verursacht werden, die Kletterprozesse hauptsächlich senkrecht zur OA Richtung durchführen.

Dieses anisotrope Abknickverhalten der Versetzungen zeigt sich auch bei den cross-section Aufnahmen an der Grenzfläche zwischen den Schichten L_{top} und L_{bottom} in Abbildung 7.8. In (a) ist die Zonenachse der Aufnahme parallel zur projizierten OA Richtung. In der isotrop unverspannten Schicht L_{bottom} propagieren die Versetzungen entlang der $[111]$ Richtung und knicken an der Grenzfläche zur anisotrop verspannten Schicht L_{top} deutlich ab. Dies korreliert sehr gut mit den Ergebnissen der Spannungsanalyse für die beiden Teilschichten, nach denen in der top-Schicht lediglich σ_{OA} einen

deutlich von Null abweichenden Wert aufweist (vgl. Tabelle 7.1).

Teil (b) der Abbildung 7.8 zeigt dagegen Versetzungen, die in der unteren Schicht einen Neigungswinkel von ca. 17° aufweisen, der sich an der Grenzfläche zu L_{top} verringert, wodurch die Versetzungen fast in Richtung $[111]$ verlaufen. Im Teil L_{top} der Probe passt die verschwindende Komponente σ_{PP} zu der an vielen Stellen beobachteten geringen Verkipfung der Versetzungslinien. Die Neigung um einen Winkel von ca. 17° , die in der isotrop unverspannten Schicht L_{bottom} zu sehen ist, kann allerdings nicht im Rahmen des Modells des effektiven Versetzungskletterns erklärt werden.

Für (001)-orientierten Diamant wurde in vielen Studien gezeigt, dass das Wachstum auf OA Substraten eine starke Neigung der Versetzungen in der lateralen step-flow Richtung verursachen kann [May14] [May15]. Vorausgesetzt, dass diese Verkipfung unabhängig vom Burgersvektor der Versetzungen ist, sollten durch diesen Effekt allerdings keine makroskopischen intrinsischen Spannungen aufgebaut werden. Dies wurde an (001)-orientiertem heteroepitaktisch gewachsenem Diamant bereits im Rahmen von TEM Studien analysiert. Dabei zeigte sich, dass Einzelversetzungen abhängig von ihrem Burgersvektor durch den step-flow Mechanismus unterschiedlich stark geneigt werden. Es konnte nachgewiesen werden, dass Versetzungen mit großen Neigungswinkeln spannungsinactive effektive Gleitprozesse durchführen, während bei Versetzungen mit kleinen Neigungswinkeln effektive Kletterprozesse stattfinden [Kle16]. Letztere würden je nach Neigungsrichtung und Orientierung des Burgersvektors wie in Abbildung 2.24 skizziert, lokale Druck- bzw. Zugspannungen verursachen. Mit der Beobachtung dieser vom Burgersvektor abhängigen Neigung von Versetzungen, die bisher allerdings nur für (001) OA Proben vorliegt, hat man auch einen weiteren Mosaikstein für die Erklärung der Entstehung von anisotropen intrinsischen Spannungen beim (111) OA Wachstum gefunden.

Hieraus folgt, dass für die Beschreibung des Verlaufs der Versetzungen durch den Kristall und damit auch für den Aufbau von makroskopischen Spannungen in Diamant zwei unterschiedliche Mechanismen berücksichtigt werden müssen. Der erste von ihnen ist das effektive Versetzungsklettern, bei dem sich die Versetzungen abhängig von der Depositionstemperatur gegenüber der Wachstumsrichtung verkippen und dabei intrinsische Spannungen aufbauen. Für die Gültigkeit dieses Modells wurden im vorliegenden Kapitel durch die Beobachtung einer direkten Korrelation zwischen dem Abknicken von Versetzungslinien und dem Aufbau von intrinsischen Spannungen stichhaltige Beweise geliefert.

Der zweite Effekt ist die durch den lateralen step-flow Wachstumsmechanismus verursachte Verkipfung der Versetzungen, die in Abbildung 7.9 skizziert ist. Gemäß dem Modell des effektiven Versetzungskletterns können auch hier zwei Versetzungen mit antiparallelem Burgersvektor beim Verkippen in dieselbe Richtung Spannungen mit entgegengesetztem Vorzeichen verursachen. Der verringerte Neigungswinkel der

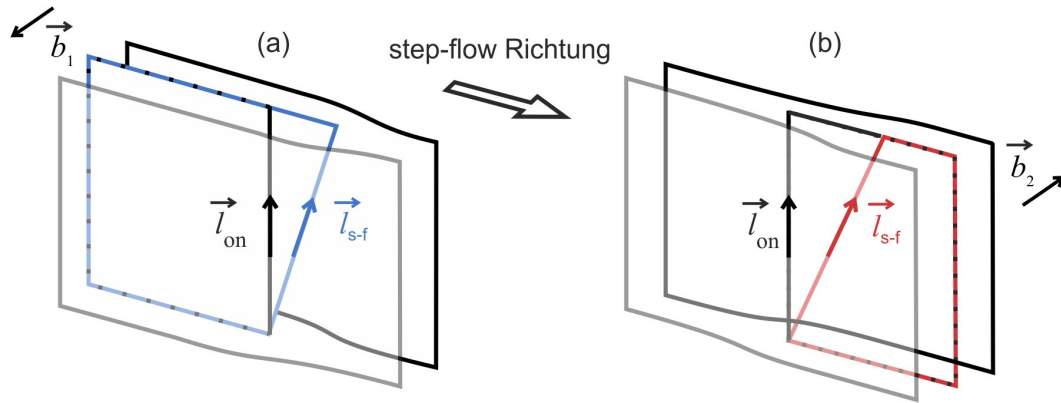


Abbildung 7.9: Schematische Darstellung des Einflusses, den der step-flow Wachstumsmechanismus auf die Propagationsrichtung von Versetzungen hat. Abhängig von der Orientierung des Burgersvektors verursacht die Verkipfung in step-flow Richtung Mikrospannungen im (a) Druck- oder (b) Zugbereich.

Versetzungen, die in der oberen Schicht L_{top} beobachtet wurde, könnte teilweise durch einen langsameren step-flow verursacht werden, der aus dem Wachstum bei niedrigerer Depositionstemperatur folgt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es in diesem Kapitel zum ersten mal gelungen ist, eine direkte Korrelation zwischen dem Abknicken von Versetzungslinien und der Ausbildung intrinsischer Spannungen zu belegen. Proben, die auf on-axis Substraten unter Bedingungen gewachsen wurden, die den Aufbau intrinsischer Spannungen vermeiden, zeigen für die Propagation von Versetzungslinien eine Vorzugsorientierung parallel zur $[111]$ Wachstumsrichtung. In Schichten, bei denen es während des Wachstums zum Aufbau intrinsischer Spannungen gekommen ist, beobachtet man dagegen eine deutliche Abweichung von diesem Verhalten in Form von geneigten Versetzungslinien. Auf diese Weise konnte ein direkter Beweis für die Stimmigkeit des Modells des effektiven Versetzungskletterns als Ursache für den Aufbau von intrinsischen Spannungen geliefert werden. Darüber hinaus konnte dieses Modell noch erweitert werden. Hierfür wurde der Einfluss, den der für OA Wachstum charakteristische step-flow Mechanismus auf die Propagation von Versetzungen hat, berücksichtigt. Es zeigt sich, dass stark anisotrope Spannungszustände mit einer ausgeprägten Anisotropie der Richtungen, in die sich die Versetzungen neigen, einhergehen. Das beobachtete Neigungsverhalten kann schlüssig durch die kombinierte Wirkung von temperaturabhängigem und step-flow induziertem Verkippen erklärt werden. Damit dies letztendlich zu einer Anisotropie der Spannungen führt ist es vermutlich auch notwendig, dass der step-flow induzierte Neigungswinkel einer Versetzung auch von dem zugehörigen Burgersvektor abhängt.

Oberflächenstrukturen

Bei den in dieser Arbeit für das Diamantwachstum verwendeten CVD Prozessen steht die Oberfläche des Kristalls in direktem Kontakt mit dem Plasma. Wie im Rahmen des Modells des effektiven Versetzungskletterns bereits dargelegt, können die auf ihr stattfindenden Wachstumsprozesse die Propagationsrichtung von Versetzungen, die an die Oberfläche hervortreten, verändern und damit auch die Entstehung von intrinsischen Spannungen beeinflussen.

In den vorangegangenen Kapiteln wurden insbesondere für (111)-orientierte Diamantschichten intensive Untersuchungen zur systematischen Ausbildung intrinsischer Spannungszustände durchgeführt. Dabei ergab sich, dass deren Symmetrieeigenschaften stark von dem gewählten Substrattyp, der Depositionstemperatur und der Methankonzentration abhängen. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden auch zahlreiche Beobachtungen zu den Oberflächenstrukturen gemacht, die bei den jeweils verwendeten Parametersätzen für dünne und dicke Proben entstehen.

Thema des nachfolgenden Kapitels ist die Untersuchung der mikroskopischen Strukturen, die an der Wachstumsoberfläche unter den verschiedenen Prozessbedingungen auftreten. Dabei sollen als wichtiges Ziel Hinweise auf die Rolle der Wachstumsstrukturen bei der Entstehung von intrinsischen Spannungen gefunden werden.

8.1 Proben synthetisiert bei hoher Methankonzentration

Die Oberflächenstrukturen, die sich bei der eingangs gewählten Methankonzentration von 4,5 % für die vier verwendeten (111)-orientierten Substrattypen ergeben, sind in Abbildung 8.1 dargestellt. In allen vier Fällen sind die wenige μm dicken Schichten von dreiecksförmigen pyramidalen Erhebungen geprägt, wobei die Ecken dieser Strukturen

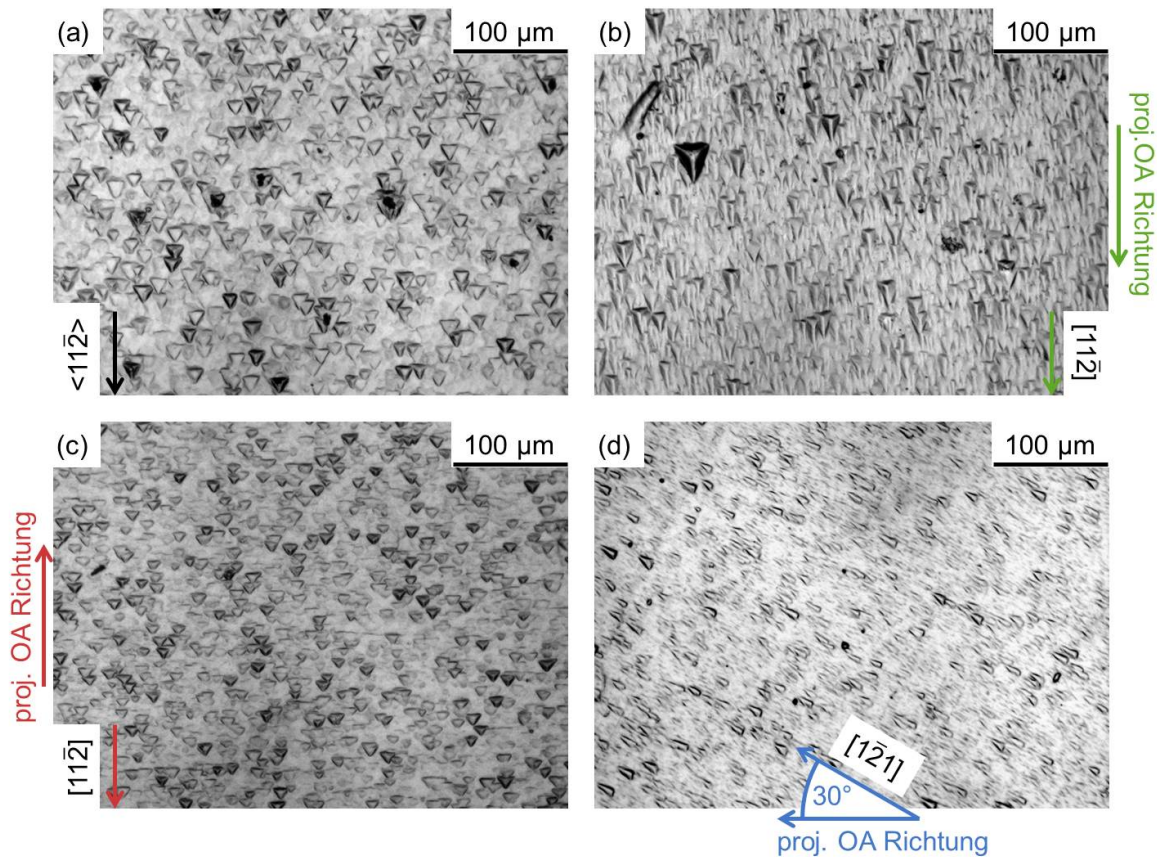


Abbildung 8.1: Lichtmikroskopaufnahmen der beim Wachstum mit einer Methankonzentration von 4,5 % entstandenen Oberflächenstrukturen für (a) eine on-axis Schicht bzw. Schichten mit OA Verkippung in Richtung (b) $[110]$, (c) $[112]$ und (d) $[1\bar{1}0]$. Die Schichtdicken lagen zwischen $2,2\ \mu\text{m}$ und $4,4\ \mu\text{m}$.

stets in die Richtungen $[11\bar{2}]$, $[\bar{1}21]$ und $[\bar{2}11]$ zeigen. Bei den Proben in (b) und (c) mit OA Verkippung in Richtung $[110]$ bzw. $[112]$ ist somit jeweils eine der Ecken in bzw. entgegen der projizierten OA Richtung orientiert. Für die in (d) dargestellte Schicht bildet die Orientierung der Pyramiden mit der entlang $[1\bar{1}0]$ verlaufenden projizierten OA Richtung einen Winkel von 30° . Dieser entspricht genau der azimuthalen Winkeldifferenz zu den anderen beiden OA Verkippungen in Richtung $[110]$ bzw. $[112]$ (siehe Abbildung 5.8). Während die Pyramiden für den in (a) dargestellten on-axis Fall eine symmetrische Form besitzen, weisen sie für die drei OA Schichten eine deutlich sichtbare Verzerrung auf.

Zur weiteren Untersuchung der vier Schichten wurde von jeder von ihnen die Oberflächenmorphologie über Profilometerscans analysiert. Um die statistische Relevanz der Analyse zu erhöhen, wurden für jede der Proben mehrere parallel zueinander verlaufende Profile aufgenommen. Nach der Differenzierung aller Scans wurden für jede der Proben die hieraus bestimmten lokalen Steigungswinkel der Oberflächen in Abbildung 8.2 in

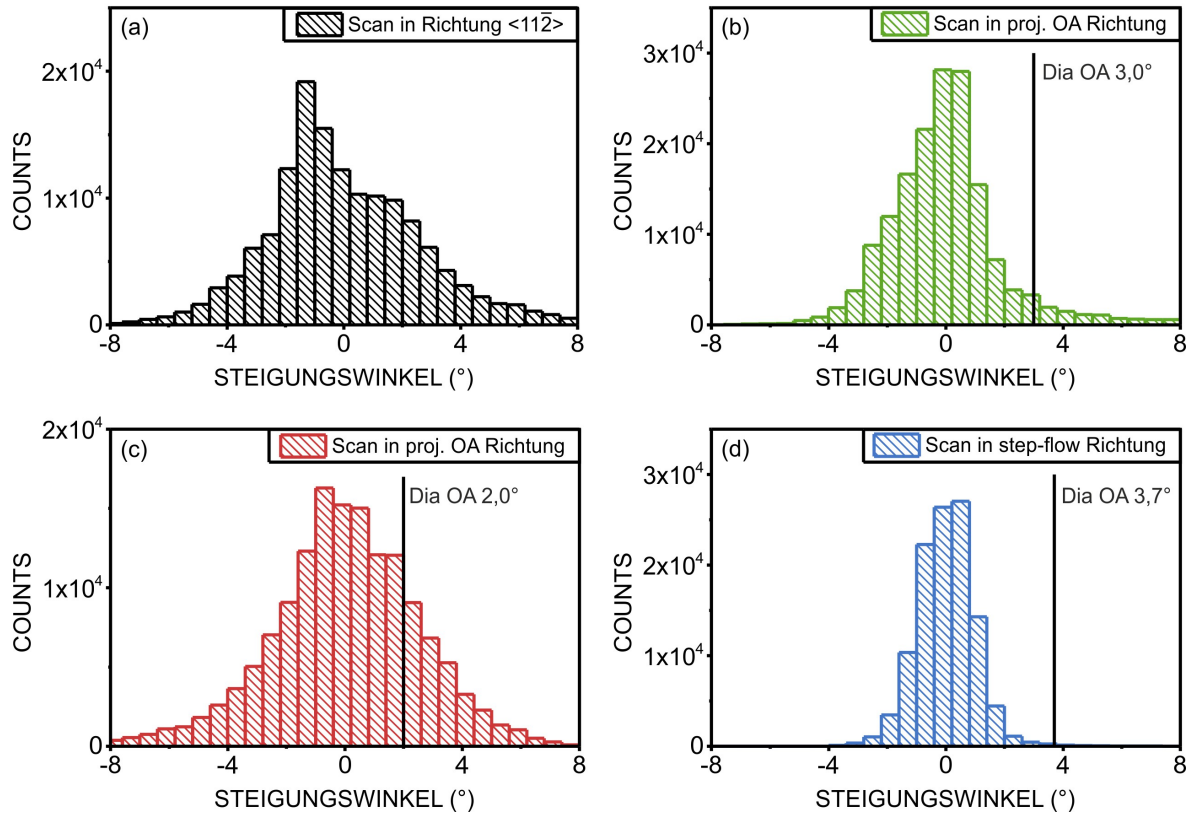


Abbildung 8.2: Histogramme der Steigungswinkel der in Abbildung 8.1 dargestellten (a) on-axis bzw. (b) - (d) OA Proben mit OA Verkipnungen von (b) $3,0^\circ$ in $[110]$, (c) $2,0^\circ$ in $[112]$ und (d) $3,7^\circ$ in $[1\bar{1}0]$ Richtung. Die Scanrichtung war entlang (a) einer der $\langle 11\bar{2} \rangle$ Richtungen, (b) und (c) der jeweiligen projizierten OA Richtung bzw. (d) entlang $[1\bar{2}1]$.

Form von Histogrammen aufgetragen. Die Messdaten bestätigen die auffallende optische Ähnlichkeit zwischen den vier betrachteten Schichten, da jede von ihnen Steigungswinkel im Bereich von ca. -6° bis 6° , sowie ein Maximum bei ca. 0° aufweist.

Bei Methankonzentrationen $\geq 4,5\%$ wurden nur sehr wenige Schichten im Dickenbereich von $100\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt, von denen die meisten aufgrund der in Kapitel 5.1 beschriebenen anisotropen Spannungszustände Risse zeigten. Darüber hinaus wurden bei diesen Proben oftmals bereits deutliche Anzeichen von Verzwillingung beobachtet, was in Kapitel 9.3 genauer beschrieben wird. Zur Analyse der Entwicklung der Oberflächenstrukturen sind in Abbildung 8.3 (a) bzw. (b) zwei dieser Schichten dargestellt. Anhand von ihnen ist erkennbar, dass die Pyramidenstrukturen mit steigender Schichtdicke deutlich größer werden, wobei sie für die in (a) gezeigte Schicht eine deutlich schwächer ausgeprägte dreizählige Symmetrie aufweisen.

Speziell in der in Abbildung 8.3 (b) dargestellten Lichtmikroskopaufnahme der Probe mit OA Verkipfung in Richtung $[112]$ zeigen sich um die Pyramidenstrukturen herum Hinweise auf die Ausbildung von spiralartigem Wachstum. Um diese deutlicher

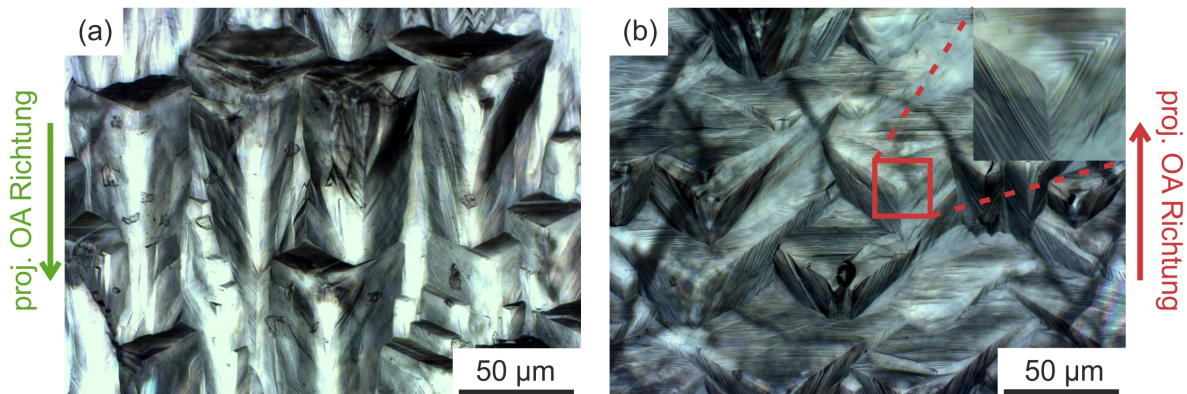


Abbildung 8.3: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberflächenstrukturen, die beim Wachstum dicker Schichten mit Methankonzentrationen von (a) 6 % bzw. (b) 4,5 % entstehen. (a) 90 µm dicke Probe mit einem OA Winkel von 3° in Richtung [110]. (b) 140 µm dicke Schicht, deren Oberflächennormale um 2° in Richtung [112] verkippt ist.

hervorzuheben wurde ein entsprechender Bereich der Aufnahme zusätzlich vergrößert.

Zur genaueren Charakterisierung der Oberflächenmorphologien der beiden Proben wurden auch hier wieder Profilometerscans analog zu dem für Abbildung 8.2 beschriebenen Verfahren durchgeführt. So wurden die Messwerte jeweils in Form von mehreren parallel zur OA Richtung verlaufenden Profilen aufgenommen und anschließend differenziert. Die hieraus berechneten Steigungswinkel der beiden Oberflächen sind in Abbildung 8.4 wieder in Form von Histogrammen dargestellt. Für beide dicken Schichten ergeben sich dabei im Vergleich zu den zuvor untersuchten dünnen Proben deutlich größere Wertebereiche von $\pm 30^\circ$ bzw. $\pm 20^\circ$. Die Probe mit OA Verkipfung in Richtung [110] zeigt ein deutliches Maximum bei einem Winkel von etwa $-1,5^\circ$. Bei der Probe mit OA Verkipfung in Richtung [112] liegt der Großteil der Steigungswinkel im Bereich zwischen -10° und 10° , wobei hier kein deutlich erkennbares Maximum vorliegt.

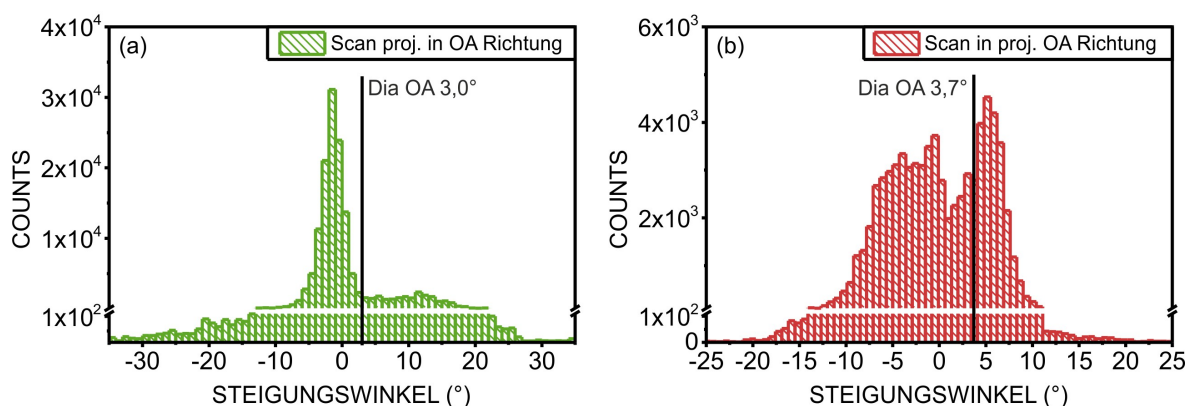


Abbildung 8.4: Histogramme der Steigungswinkel, die sich für die in Abbildung 8.3 dargestellten Proben mit OA Verkipfung in Richtung (a) [110] und (b) [112] ergeben. Die Scanrichtung war in beiden Fällen parallel zur jeweiligen OA Richtung der Schicht.

8.2 Proben synthetisiert bei reduzierter Methankonzentration

Durch die Reduzierung der Methankonzentration auf ca. 2 % kommt es wie in Kapitel 5.2 beschrieben speziell bei auf OA Substraten gewachsenen Proben zu einer deutlichen Veränderung der entstehenden Spannungszustände. Dabei kann insbesondere die für höhere Methankonzentrationen stets auftretende Ausbildung anisotroper Spannungszustände durch die präzise Wahl der Prozessparameter verhindert werden, was das Wachstum isotrop unverspannter Schichten ermöglicht. Die Oberflächenmorphologien, die auf den vier verwendeten (111)-orientierten Substrattypen bei solchen Bedingungen entstehen sind in Abbildung 8.5 anhand von Schichten mit Dicken von ca. 3 μm dargestellt.

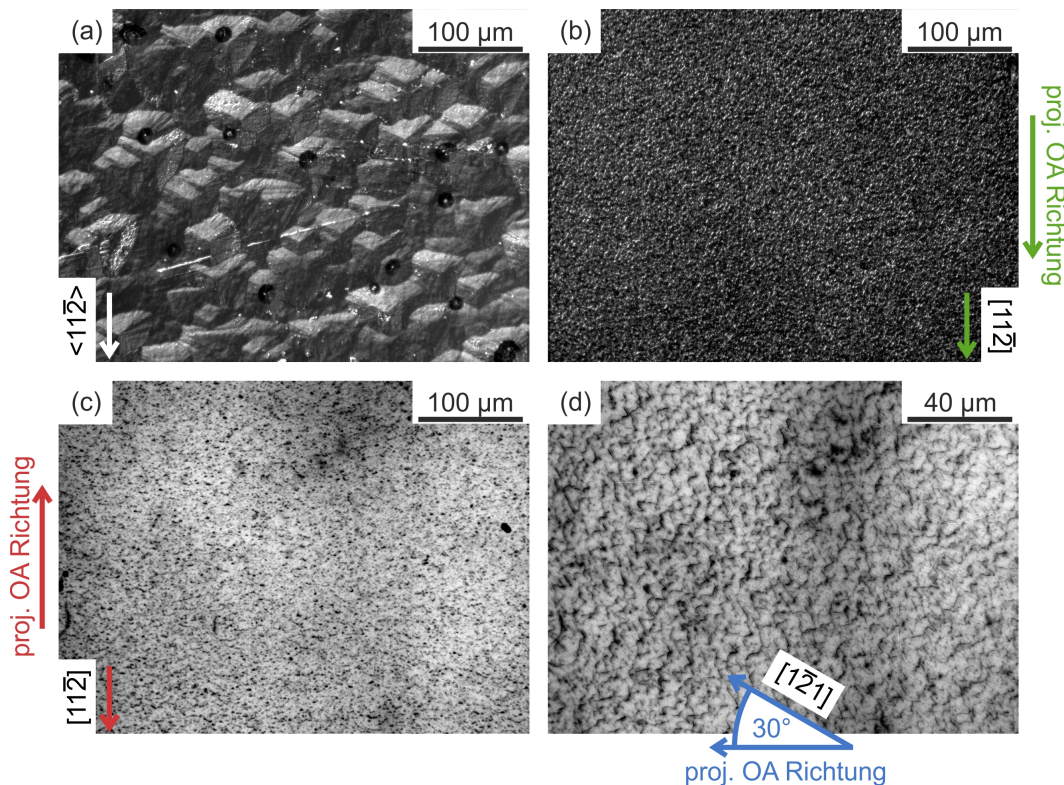


Abbildung 8.5: Lichtmikroskopische Aufnahmen der beim Wachstum mit einer Methankonzentration im Bereich von 2 % - 2,5 % entstehenden Oberflächenstrukturen für (a) eine on-axis Schicht bzw. Schichten mit OA Verkipnungen in Richtung (b) 4,5° in $[110]$, (c) 3,7° in $[112]$ und (d) 3,7° in $[1\bar{1}0]$. Die Schichtdicken lagen zwischen 2,6 μm und 3,7 μm .

Bei der on-axis Schicht (a) ergeben sich ähnlich zum Wachstum mit höherer Methankonzentration auch hier trigonale Pyramiden, die allerdings weniger deutlich hervortreten als in Abbildung 8.1 (a). Dagegen bildet sich insbesondere für Schichten mit einer OA Verkipfung von 4,5° bzw. 3,7° in Richtung $[110]$ bzw. $[112]$ jeweils eine sehr feinkörnige,

nahezu strukturlose Oberfläche, für die weder Pyramiden, noch eine Vorzugsrichtung zu erkennen sind. Die in Teil (d) der Abbildung präsentierte Probe mit einem OA Winkel von $3,7^\circ$ in Richtung $[1\bar{1}0]$ zeigt hingegen bereits eine schwach erkennbare Oberflächenstruktur, die auch hier eine Neigung von etwa 30° relativ zur projizierten OA Richtung aufweist. Somit sind bei allen auf Vizinalflächen gewachsenen Proben im Vergleich zu der on-axis Schicht deutliche Unterschiede bei den sich ausbildenden Oberflächenmorphologien zu beobachten.

Um diese Unterschiede genauer zu untersuchen wurden auch hier analog zu den Analysen in Kapitel 8.1 Profilmeterscans durchgeführt. Die daraus berechneten Steigungswinkel sind für die einzelnen Probenoberflächen in Abbildung 8.6 aufgetragen. Sie liegen für alle vier untersuchten Schichten im Bereich von ca. -3° bis 3° wobei die OA Schichten ein deutliches Maximum zwischen 0° und 1° aufweisen.

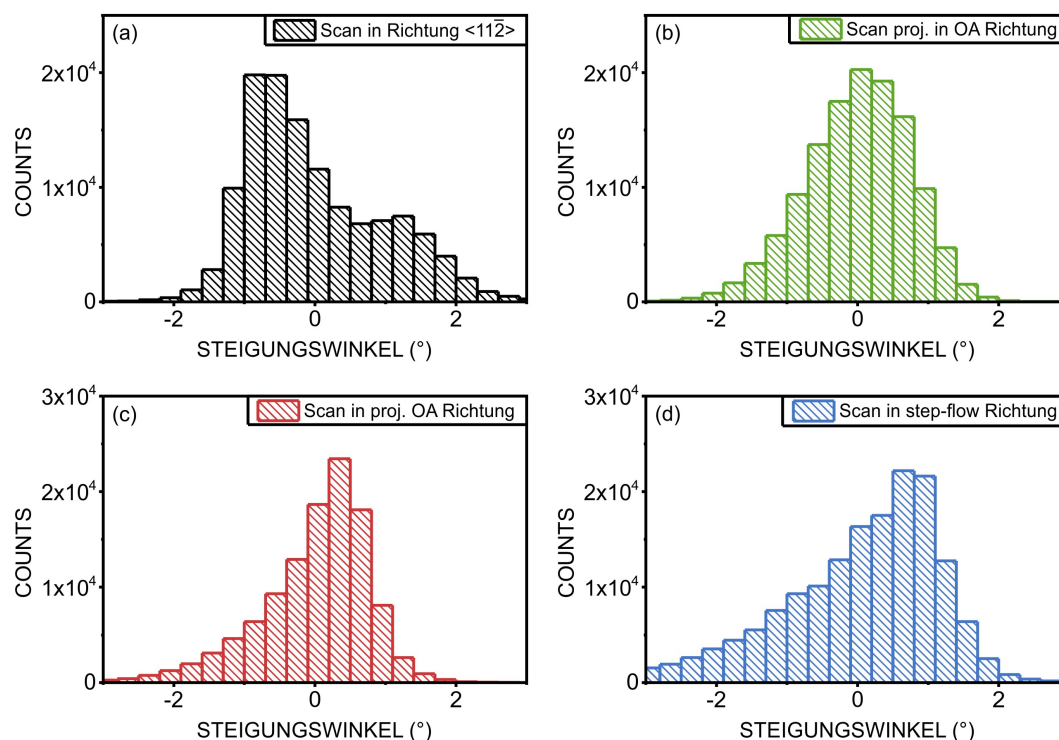


Abbildung 8.6: Histogramme der Steigungswinkel der in Abbildung 8.5 dargestellten (a) on-axis bzw. OA Proben mit OA Verkippungen von (b) $4,5^\circ$ in $[110]$, (c) $3,7^\circ$ in $[112]$ und (d) $3,7^\circ$ $[1\bar{1}0]$. Die Scanrichtung war entlang (a) einer der $\langle 11\bar{2} \rangle$ Richtungen, (b) und (c) der jeweiligen projizierten OA Richtung bzw. (d) parallel zu $[1\bar{2}1]$.

Durch die Möglichkeit bei niedrigen Methankonzentrationen Diamantschichten spannungsfrei abzuschneiden, können für alle verwendeten Substrattypen dicke Proben hergestellt werden. Von den sich dabei ergebenden Oberflächenmorphologien sind in Abbildung 8.7 (a)-(d) jeweils Lichtmikroskopaufnahmen dargestellt. Bei der in (a) gezeigten, ca. $60\ \mu\text{m}$ dicken on-axis Probe bleiben die für dünne Schichten bereits in

Abbildung 8.5 beobachteten Pyramidenstrukturen erhalten und werden gemeinsam mit der Schichtdicke größer. Dickere on-axis Proben wurden nicht hergestellt, da bereits zum Wachstum dieses Kristalls aufgrund der niedrigen Wachstumsrate von ca. $0,27 \mu\text{m/h}$ eine Prozesszeit von 230 Stunden notwendig war.

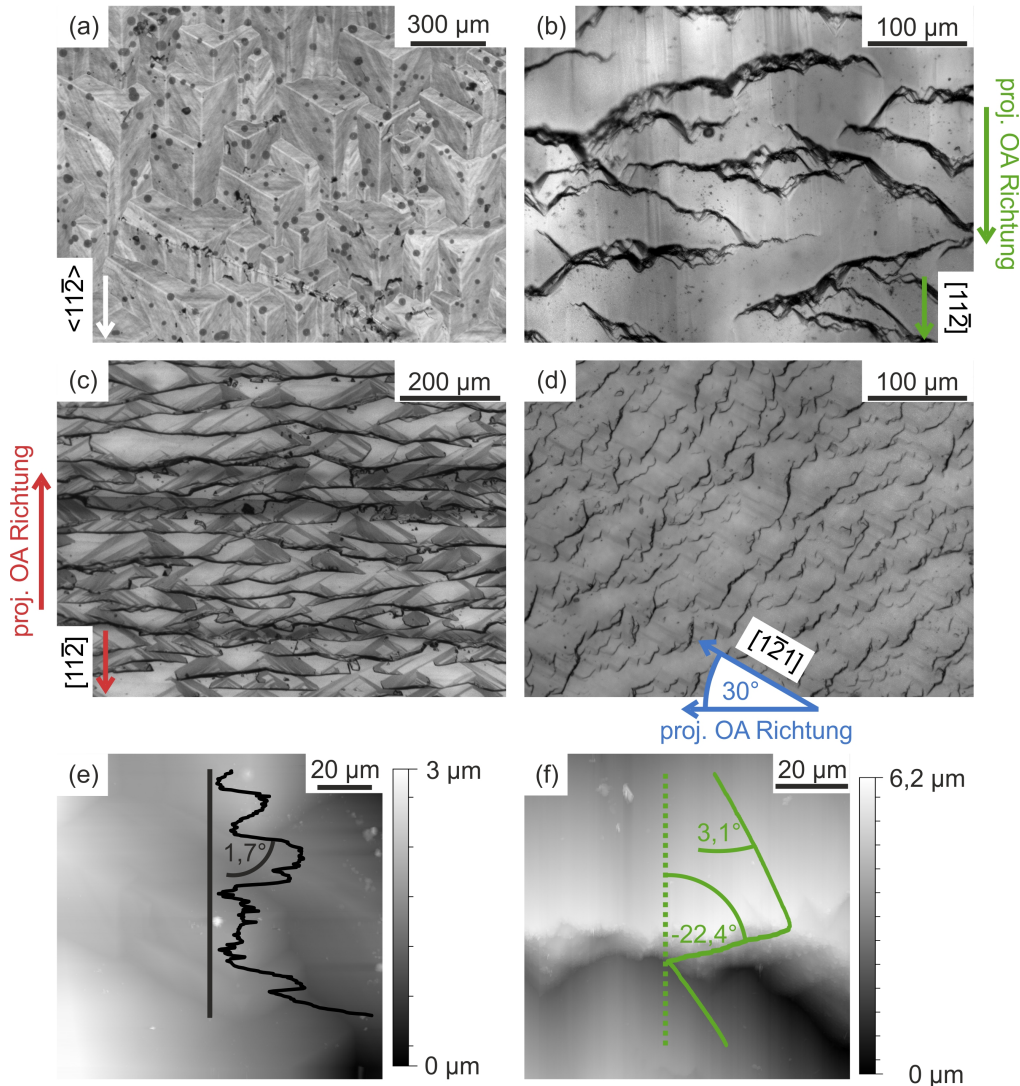


Abbildung 8.7: Lichtmikroskopaufnahmen der Oberflächenstrukturen, die beim Wachstum dicker Schichten mit reduzierter Methankonzentration im Bereich von 2 % - 2,5 % entstehen. (a) on-axis Schicht ($60 \mu\text{m}$, 870°C), (b) - (d) Proben mit OA Verkippungen von (b) $4,5^\circ$ in Richtung $[110]$ ($250 \mu\text{m}$, 925°C , Probe M), (c) $5,8^\circ$ in Richtung $[112]$ ($160 \mu\text{m}$, 970°C , Probe N) bzw. (d) $3,7^\circ$ in Richtung $[1\bar{1}0]$ ($51 \mu\text{m}$, 910°C). (e) und (f) AFM Aufnahmen der in (a) bzw. (b) gezeigten Proben.

Die OA Diamantschichten liefern auch hier Oberflächenstrukturen, die sich deutlich von den dreiecksförmigen Pyramiden des on-axis Falls unterscheiden. Stattdessen ergibt sich für sie jeweils ein von Streifen geprägtes Muster, bei dem sich breite helle Abschnitte und schmalere dunkle Abschnitte abwechseln. Für die in (b) und (c) dargestellten Proben M

bzw. N mit OA Verkippungen von $4,5^\circ$ in Richtung $[110]$ bzw. $5,8^\circ$ in Richtung $[112]$ sind diese Streifen präferentiell senkrecht zur OA Richtung orientiert. Beide Schichten wurden unter Bedingungen hergestellt, die die Ausbildung intrinsischer Spannungen vermeiden. Die Probe mit OA Verkippung in Richtung $[1\bar{1}0]$ wurde dagegen bei Prozessparametern abgeschieden, die leichte isotrope Druckspannungen verursachen. Auch für sie ergibt sich ein deutlich erkennbares, wenn auch nicht durchgängiges Streifenmuster, das ähnlich wie die in Abbildung 8.1 (d) zu sehenden Pyramidenstrukturen eine Verkippung von etwa 30° gegen die projizierte OA Richtung zeigt.

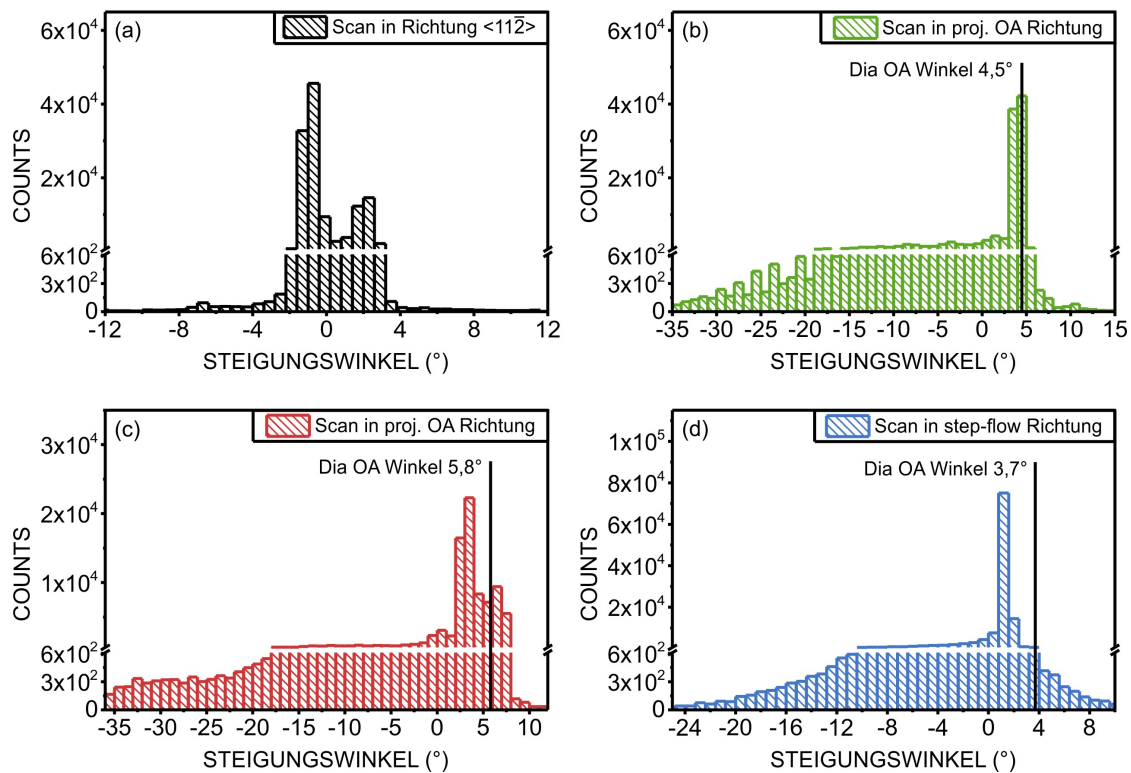


Abbildung 8.8: Histogramme der Steigungswinkel der in Abbildung 8.7 dargestellten (a) on-axis Schicht bzw. der OA Schichten mit OA Verkippungen in Richtung (b) $[110]$, (c) $[112]$ und (d) $[1\bar{1}0]$. Die Scanrichtung war entlang (a) einer der $\langle 11\bar{2} \rangle$, (b) und (c) der jeweiligen projizierten OA Richtung bzw. (d) parallel zu $[1\bar{2}1]$. Die vertikalen Linien geben den jeweiligen OA Winkel der Diamantschicht an.

Zum Vergleich der beiden prinzipiellen Arten von Oberflächenmorphologien sind in Abbildung 8.7 (e) und (f) AFM Aufnahmen der on-axis Schicht bzw. der OA Probe M dargestellt. Während das Profil der on-axis Probe keine speziellen Auffälligkeiten zeigt, liefert das in (f) aufgetragene AFM Höhenprofil des hellen Streifens einen Anstiegswinkel von ca. $3,1^\circ$ während sich für den schmalen dunklen Bereich ein abfallender Winkel von ca. $-22,4^\circ$ ergibt. Ihre Oberfläche besteht also aus einer alternierenden Abfolge von Bereichen mit kleinen positiven und solchen mit großen negativen Steigungswinkeln.

Ähnliche Systematiken konnten für andere OA Proben, die unter entsprechenden spannungsfreien Bedingungen gewachsen wurden, bestätigt werden. In Anlehnung an die in [Mar04] und [May14] verwendete Nomenklatur werden diese Strukturen im folgenden ebenfalls als Terrassen bzw. Riser bezeichnet.

Die Systematik der Neigungswinkel der Oberflächenstrukturen wurde auch hier über Profilometerscans genauer untersucht. Die hieraus resultierenden Ergebnisse sind für die einzelnen Schichten in Abbildung 8.8 wieder in Form von Histogrammen dargestellt. Für die on-axis Probe ergeben sich Winkel im Bereich von ca. -4° bis 4° , wobei die beiden erkennbaren Maxima vermutlich auf die ansteigenden bzw. abfallenden Seitenflächen der Pyramiden zurückzuführen sind. Bei den OA Proben ergeben sich für die negativen Steigungswinkel Werte von bis zu -35° , ohne allerdings ein Maximum in diesem Bereich zu liefern. Bei positiven Steigungswinkeln treten dagegen insbesondere bei Probe M (c) und N (d) Werte im Bereich der OA Verkippung der Oberfläche besonders häufig auf.

8.3 Diskussion der Oberflächenstrukturen

Bei hohen Methankonzentrationen von 4,5 % (6 % bei einer Probe) wurde auf allen vier Substrattypen sowohl für dünne (Abbildung 8.1) als auch für dicke Schichten (Abbildung 8.3) die Ausbildung von trigonalen Pyramiden beobachtet. Diese resultieren aus der 3D Nukleation auf der Diamantoberfläche, die laut [Tok12] bei einem Methangehalt $\geq 0,5\%$ das Wachstum von (111)-orientiertem Diamant dominiert.

Ein weiterer Mechanismus für die Entstehung dieser Oberflächenstrukturen kann nach Burton *et al.* auch ein spiralförmiges Wachstum von Diamant um vorhandene Schraubenversetzungen sein [Bur51]. Die Stufenhöhen zwischen zwei Ebenen dieser Spirale wurden von Tokuda *et al.* beim Wachstum mit sehr geringen Methankonzentrationen im Bereich von 0,05 % im Prozessgas analysiert, bei denen die 2D Nukleation von Diamant auf glatten Terrassen verhindert wird. Dabei wurde ein Wert von 0,21 nm gemessen, der genau dem (111) Netzebenenabstand entspricht [Tok10].

Auf den in dieser Arbeit untersuchten Proben könnten ebenfalls Schraubenversetzungen zum Teil die Ursache für die Ausbildung der Pyramiden sein. Insbesondere in Abbildung 8.3 (b) zeigt der vergrößerte Bereich der Lichtmikroskopaufnahme entsprechende Hinweise. Allerdings konnten bei keiner der Proben per AFM Schritthöhen von 0,21 nm festgestellt werden. Der Grund hierfür liegt in den geometrischen Eigenschaften der Wachstumsspirale, die Tokuda *et al.* beobachtet haben. In diesen Schichten, die mit einem Methangehalt von nur 0,025 % CH_4 (180 mal niedrigere Konzentration als in Abbildung 8.3 (b)) hergestellt wurden, haben die Spiralen eine Höhe von ca. 0,2 nm und eine laterale Breite von 70 nm. Hieraus resultieren für die Spiralebenen Neigungswinkel $< 0,2^\circ$. Im hier betrachteten Fall hätten potentiell auftretende Spiralen deutlich größere Steigungswinkel von mehreren Grad, die allerdings mit dem AFM nahezu unmöglich

zu identifizieren sind. Die in dieser Arbeit hierzu durchgeführten Messungen konnten keinen Nachweis von Spiralen liefern. Da es allerdings keine stichhaltigen Argumente für ein ausschließliches Auftreten von Stufenversetzungen gibt, ist davon auszugehen, dass auch hier Wachstumsspiralen entstehen, auch wenn dies im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht bewiesen werden konnte.

Der Grund hierfür liegt vermutlich in der zu hohen Methankonzentration von 4,5 %, die um einen Faktor von 180 höher ist als die, die von Tokuda *et al.* für die Untersuchung der Spiralstrukturen verwendet wurde. Dadurch wird der rein laterale Wachstumsmodus, der Voraussetzung für die Entstehung atomar glatter Schichten ist, nicht erreicht.

Eine Korrelation der Dichte der Pyramidenstrukturen mit der später in Kapitel 9.2 analysierten Versetzungsdichte ist an dieser Stelle nicht möglich. Bei den hier untersuchten Schichtdicken im Bereich mehrerer μm ist es sehr wahrscheinlich, dass bereits einige Pyramiden von anderen überwachsen wurden.

Die bei hohem Methangehalt gewachsenen Schichten weisen sowohl optisch, als auch bei ihren Oberflächenprofilen große Ähnlichkeiten zwischen on-axis und OA Oberflächen auf. Der am deutlichsten sichtbare Unterschied in den Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 8.1 ist die für OA Oberflächen erkennbare Verzerrung der Pyramidenstrukturen, die auf die Verkipfung des Kristallgitters zurückgeführt werden kann. Die Profilometerscans der dünnen Proben in Abbildung 8.2 weisen dagegen keine signifikanten Unterschiede auf. Der deutlich größere abgedeckte Winkelbereich der Steigungswinkel für die beiden dicken Proben in Abbildung 8.4 kann einerseits auf eine allgemein deutlich erhöhte Oberflächenrauheit der beiden Schichten und andererseits auf sehr steil ansteigende bzw. abfallende makroskopische Strukturen zurückgeführt werden. Aufgrund der Position der Maxima in den Histogrammen kann die Oberflächenstruktur allerdings mit keiner niedrig indizierten Kristallebene korreliert werden.

Dementsprechend hat der für das OA Wachstum charakteristische step-flow Mechanismus bei diesen Bedingungen keinen dominanten Einfluss auf die Oberflächenmorphologie. Die intrinsischen Spannungen werden dagegen sehr stark von der OA Verkipfung beeinflusst, so dass Spannungsanisotropien von mehreren GPa entstehen können (siehe Kapitel 5).

Bei einem reduzierten Methangehalt im Bereich von 2 % - 2,5% unterscheiden sich die entstehenden Oberflächenmorphologien für on-axis und OA Schichten dagegen stark. Insbesondere die in Abbildung 8.7 abgebildeten dicken OA Schichten zeigen eine von Terrassen und Risern geprägte Oberfläche, während die der on-axis Schicht weiterhin von dreiecksförmigen Pyramiden dominiert ist. Speziell bei den Proben M (b) und N (c) liegen die Steigungswinkel der Terrassen im Bereich des OA Winkels. Dementsprechend findet das Wachstum in diesen Regionen quasi unter on-axis Bedingungen statt. Für die Probe mit OA Verkipfung in Richtung $[1\bar{1}0]$ ist dieser Effekt dagegen deutlich schwächer ausgeprägt.

Da eine horizontale Basislinie vorliegt, müssen die positiven Winkel der Terrassen durch negative Winkel der Risers ausgeglichen werden. Diese decken für alle drei OA Proben einen deutlich größeren Wertebereich ab, aus dem sich für die Risers teilweise Neigungswinkel von bis zu -35° ergeben. Aufgrund des fehlenden Maximums im negativen Winkelbereich können die Riserstrukturen keiner klar definierten niedrig indizierten Kristallebene zugeordnet werden. Allerdings sind sowohl die Steigungswinkel der Terrassen im Bereich des OA Winkels als auch die makroskopischen Strukturen auf den Oberflächen der OA Proben deutliche Anzeichen für einen durch step-flow dominierten Wachstumsmechanismus.

Insbesondere die hohen Neigungswinkel der Risers stehen dabei im Gegensatz zu den in [May14] für vizinale (001) Oberflächen präsentierten Ergebnissen. Dort bildete sich für OA Verkipnungen in Richtung [100] und [110] bei Zugabe von einigen ppm Stickstoff zum Prozessgas ebenfalls eine charakteristische Anordnung von Terrassen- und Riserstrukturen aus. Erstere waren dabei zur kristallographischen [001] Richtung hin verkippt, während letztere eine Neigung mit entgegengesetzter Orientierung [May14] zeigten. Die dabei auftretenden Neigungswinkel wiesen auf beiden Seiten ausgeprägte Maxima auf, die in beiden Fällen betragsmäßig stets in der Größenordnung des OA Winkels lagen.

In der Literatur wird häufig die Möglichkeit beschrieben, auf (111) Flächen von Diamant Schichten mit sehr glatten Oberflächen zu wachsen. Widmann *et al.* konnten bei einer Methankonzentration von 0,3 % für eine Schichtdicke von 100 nm auf $25 \mu\text{m}^2$ eine Oberflächenrauheit von 0,26 nm erreichen, die beim Wachstum einer 300 nm Schicht allerdings auf etwa 200 nm anwuchs [Wid17]. Tokuda *et al.* verwendeten für die Herstellung sehr glatter (111)-orientierter Diamantschichten Mesastrukturen, die mittels Elektronenstrahlolithographie und einem anschließenden Ätzschritt hergestellt wurden. Dabei konnten zunächst atomar glatte Schichten auf einer Fläche von $1 \mu\text{m}^2$ realisiert werden [Tok08], die schrittweise auf $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ vergrößert werden konnte [Tok12]. Hierfür verwendeten Tokuda *et al.* geringe Methankonzentrationen zwischen 0,02 % und 0,05 %, durch die die 2D Nukleation auf den Terrassen unterdrückt und ein rein lateraler Wachstumsmodus erreicht wurde.

Anhand der beiden Proben M und N werden die hier entstehenden Oberflächenstrukturen ebenfalls auf ihre Rauheit untersucht. Die Methankonzentrationen von 2,5 % bzw. 2 % liegen dabei deutlich über den von Widmann *et al.* und Tokuda *et al.* verwendeten Werten. Für diese Untersuchung wurden AFM Bilder der Terrassen und Riserstrukturen aufgenommen, die für die zwei Schichten in Abbildung 8.9 (a) und (c) bzw. (b) und (d) dargestellt sind.

Die Terrassen der beiden Schichten zeigen glatte Strukturen, die hauptsächlich von kleinen auf der Oberfläche wachsenden Körnern unterbrochen werden. Für die beiden Proben wurden hier auf Flächen von $65 \mu\text{m}^2$ bzw. $130 \mu\text{m}^2$ Oberflächenrauheiten von

ca. 4,5 nm bzw. 3,5 nm gemessen. Die Risers zeigen dagegen für beide Schichten eine deutlich erhöhte Rauheit von jeweils über 100 nm. Dies steht im Kontrast zu den glatten Riserstrukturen, die für das Wachstum auf vizinalen (001) Flächen beobachtet wurden [May14].

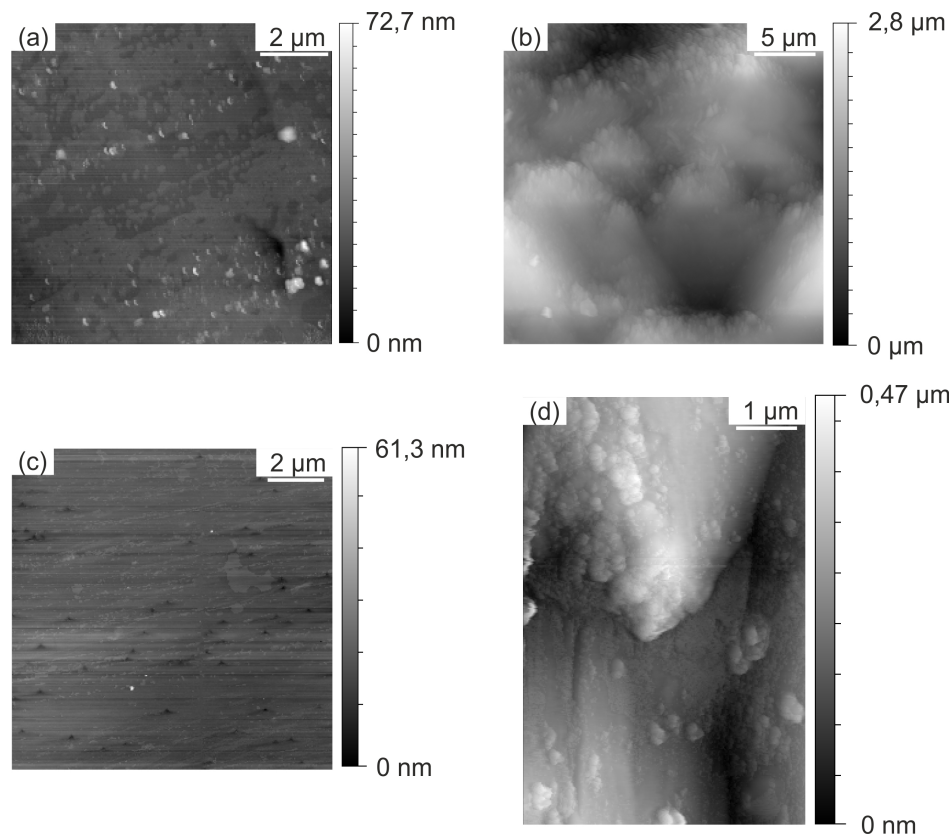


Abbildung 8.9: (a) bzw. (c) AFM Bilder der Terrassenbereiche der Proben M bzw. N, (b) bzw. (d) Riserbereiche der jeweiligen Schicht.

Die im Vergleich zu den von Tokuda *et al.* gemessenen Werten deutlich größeren Oberflächenrauheiten können über die höhere Methankonzentration erklärt werden. Zum Wachstum sehr glatter Schichten muss die 2D Nukleation von Diamant auf den Terrassen weitestgehend unterdrückt werden, was nach [Tok12] erst unterhalb eines Methangehalts von 0,5 % erreicht werden kann. Für die hier untersuchten Proben ist eine derart niedrige Methankonzentration allerdings inkompatibel mit der Zielsetzung dicke Schichten in vertretbaren Prozesszeiten abzuschneiden. Darüber hinaus ist nach Tokuda *et al.* für das Wachstum großflächiger atomar glatter Schichten eine sehr niedrige Versetzungsdichte unabdingbar. Durch die Präsenz von Versetzungen entstehen auch auf speziell hierfür angefertigten Mesastrukturen Spiralen, die die Ausbildung atomar glatter Oberflächen behindern können. Durch die hohen Versetzungsdichten (ca. $6 \cdot 10^7 / \text{cm}^2$, siehe Kapitel 9.2) in den hier analysierten Schichten könnten zahlreiche dieser Schrauben entstehen, die hier ebenfalls die Rauheit erhöhen würden. Allerdings

konnte nicht eindeutig festgestellt werden, ob die bei hohen Methankonzentrationen beobachteten Pyramidenstrukturen direkt auf Spiralenwachstum zurückzuführen sind.

In einer weitergehenden Analyse können die beobachteten Oberflächenstrukturen mit der Orientierung, die sich für die Hauptachsen des Tensors der intrinsischen Spannungen ergeben, korreliert werden. Für die in Abbildung 8.7 (d) dargestellte dicke (111)-orientierte Schicht mit OA Verkipfung in Richtung $[1\bar{1}0]$ bilden die Terrassen und Risers ähnlich wie die Strukturen in den Abbildungen 8.1 (d) und 8.5 (d) einen Winkel von 30° zur projizierten OA Richtung. Wie in Abbildung 2.15 dargestellt, kann die laterale Bewegung der Terrassen und Risers über die Oberfläche mit dem step-flow Mechanismus erklärt werden, dessen makroskopische Propagationsrichtung hier dementsprechend ebenfalls diesen Winkel zur projizierten OA Richtung aufweist. Dies korreliert gut mit der Orientierung der Hauptachsen des Spannungstensors relativ zur projizierten OA Richtung dieses Substrattyps (siehe Kapitel 5.1).

Für Oberflächen mit OA Verkipfungen in Richtung $[110]$ bzw. $[112]$ verläuft die makroskopische step-flow Richtung parallel zur projizierten OA Richtung (siehe Teile (b) und (c) der Abbildung 8.7). Somit kann die Orientierung der Hauptachsen des Spannungstensors für alle drei Typen von OA Substraten auf in und senkrecht zur makroskopischen step-flow Richtung präzisiert werden. Diese Ausrichtung korreliert sehr gut mit dem in Kapitel 7 beschriebenen Einfluss des step-flows auf die Ausbildung von intrinsischen Spannungen.

Speziell anhand der Oberflächenstrukturen, die sich für OA Verkipfungen in Richtung $[110]$ bzw. $[112]$ ausbilden, kann außerdem ein Modell entwickelt werden, das die in Abbildung 5.3 beobachtete Invertierung des Vorzeichens der Anisotropie zwischen den beiden OA Richtungen erklärt. Laut Tokuda *et al.* kommt es auf vizinalen (111) Flächen zu einem anisotropen lateralen Wachstum [Tok16]. Bei diesem verläuft die step-flow Richtung für 2D Wachstum entlang der drei $\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$ Richtungen, wodurch Stufenkanten entlang der $\langle\bar{1}\bar{1}0\rangle$ Richtungen entstehen. Wie in Abbildung 8.10 (a) dargestellt, ergeben sich für Proben mit OA Verkipfung in Richtung $[112]$ gerade Kanten entlang $[\bar{1}10]$, während sich bei Schichten mit einem OA Winkel in Richtung $[110]$ gezackte Kanten ausbilden, die abwechselnd in $[\bar{1}01]$ und $[0\bar{1}1]$ orientiert sind.

In früheren TEM Studien, die an heteroepitaktisch auf vizinalen (001) Flächen gewachsenem Diamant durchgeführt wurden, konnte ein Zusammenhang zwischen der Propagation von Versetzungen durch den Kristall und dessen Oberflächenmorphologie nachgewiesen werden. Dabei wurde gezeigt, dass vom step-flow Mechanismus dominiertes, laterales Wachstum eine Neigung von Versetzungslinien verursachen kann. Abhängig vom Burgersvektor der Versetzung wurden unterschiedliche Neigungswinkel beobachtet, die laut den Autoren möglicherweise auf effektive Gleit- bzw. Kletterprozesse zurückzuführen sind [Kle16]. Erstere sind für den Aufbau von Spannungen irrelevant, während sich durch weitere intrinsische Spannungen aufbauen könnten.

In Anlehnung an diese Analysen verursacht der step-flow Mechanismus entlang der $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ Richtungen eine Neigung der Versetzungslinien, durch die für eine OA Verkipfung in Richtung $[112]$ eine anisotrope biaxiale Spannung mit $\sigma_{OA} > \sigma_{PP}$ in der Ebene entsteht. Diese bildet für rein laterales Wachstum homogen über die Oberfläche hinweg eine Makrospannung aus, die im linken Teil der Abbildung 8.10 (b) durch die rote Ellipse (1) gekennzeichnet ist. Für einen OA Winkel in Richtung $[110]$ bilden sich dagegen aufgrund der gezackten Struktur der Kanten lokal zwei unterschiedlich orientierte Spannungszustände (2) und (3), die jeweils die lokalen Mikrospannungen an den Wachstumsfronten beschreiben. Diese treten in einem relativen Verhältnis von 1:1 zueinander auf, so dass bei der Untersuchung der makroskopischen Spannungen der betreffenden Schicht stets der flächengewichtete Mittelwert dieser Zustände gemessen wird. Dieser ist im rechten Teil der Abbildung (b) durch die grüne Ellipse dargestellt.

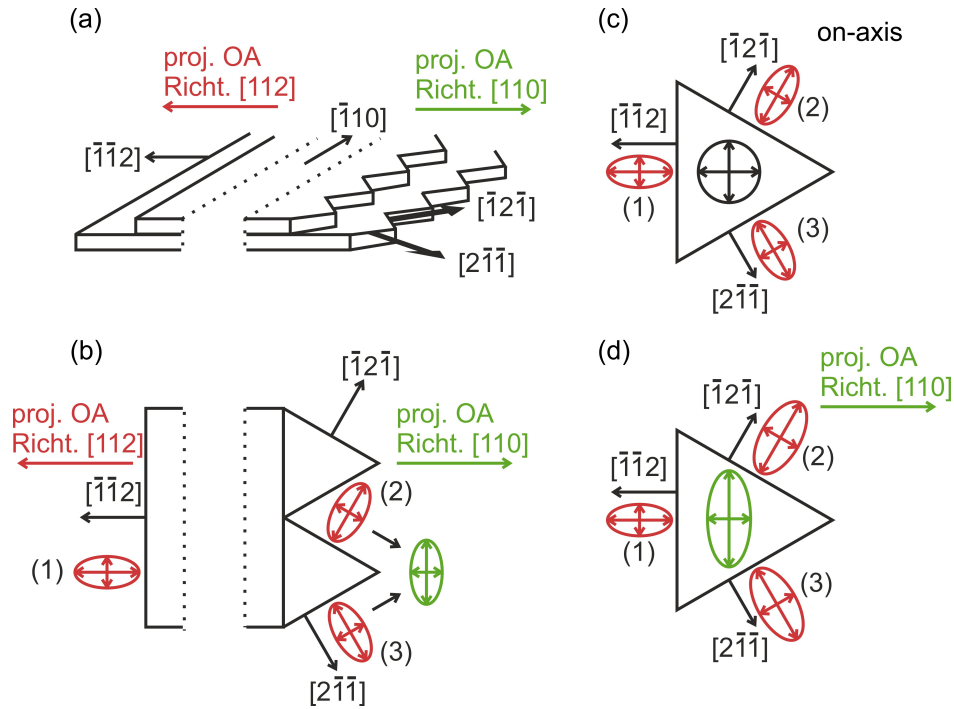


Abbildung 8.10: (a) Schematische Darstellung der Stufenformen, die sich bei lateralem 2D Wachstum aufgrund des step-flow Mechanismus auf vizzinalen (111) Flächen mit OA Verkipfung in Richtung $[112]$ bzw. $[110]$ ergeben (nach [Tok16]). (b) Schematische Illustration der Spannungstensoren, die bei diesem Wachstumsmodus entlang der $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ Richtungen entstehen. Durch die flächengewichtete Mittelung der beiden Tensoren (2) und (3) wird die Anisotropie der Makrospannungen für eine OA Verkipfung in Richtung $[110]$ invertiert. (c) Mikrospannungen (rot) und resultierende Makrospannung (schwarz) für das 3D Wachstum auf einer on-axis Oberfläche. Die flächengewichtete Mittelung der drei Tensoren (1) - (3), ergibt einen rotationssymmetrischen Spannungszustand. (d) Beim 3D Wachstum einer Schicht mit OA Verkipfung in Richtung $[110]$ entstehende Mikrospannungszustände, deren Mittelung eine anisotrope Makrospannung ergibt.

Zur mathematischen Beschreibung der für diese beiden OA Richtungen entstehenden makroskopischen Spannungszustände werden zunächst für die aus dem step-flow Mechanismus resultierenden Tensoren (1) - (3) die Eigenwerte A und B angenommen (siehe Tensor in Gleichung (8.1)). Die zum Tensor $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{i=1,2,3}$ gehörenden Eigenvektoren \vec{v}_{ij} sind dabei im Probenkoordinatensystem angegeben (siehe Gleichungen (8.2) - (8.4)).

$$\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{<\overline{11}2>} = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.1)$$

$$\vec{v}_{11} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_{12} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_{13} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8.2)$$

$$\vec{v}_{21} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_{22} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_{23} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8.3)$$

$$\vec{v}_{31} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_{32} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_{33} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8.4)$$

Mit Hilfe von ihnen können die für eine OA Verkipfung in Richtung [112] bzw. [110] resultierenden Spannungstensoren $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{[112]}$ bzw. $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{[110]}$ über die Gleichungen (8.5) bzw. (8.6) berechnet werden.

$$\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{[112]} = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{OA} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{PP} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.5)$$

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{[110]} = & 0,5 \cdot \begin{pmatrix} 0,25A + 0,75B & -0,43A + 0,43B & 0 \\ -0,43A + 0,43B & 0,75A + 0,25B & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \\ & 0,5 \cdot \begin{pmatrix} 0,25A + 0,75B & 0,43A - 0,43B & 0 \\ 0,43A - 0,43B & 0,75A + 0,25B & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \quad (8.6) \\ & \begin{pmatrix} 0,25A + 0,75B & 0 & 0 \\ 0 & 0,75A + 0,25B & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{OA} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{PP} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Für die resultierenden Tensoren lässt sich leicht zeigen, dass aus der Annahme $A > B$ für den Tensor $\sigma_{[110]}$ direkt $(0,25A + 0,75B) < (0,75A + 0,25B)$ folgt, woraus eine Invertierung des Vorzeichens der Anisotropie resultiert.

Insbesondere bei den in Abbildung 8.1 dargestellten Proben liegt die verwendete Methankonzentration von 4,5 % deutlich über den 0,5 %, die für rein laterales Wachstum benötigt werden [Tok12]. Das daraus resultierende Auftreten der Pyramidenstrukturen ist ein eindeutiges Zeichen dafür, dass hier dementsprechend ein 3D Wachstumsmodus vorliegt, bei dem das Wachstum an allen drei Seitenflächen der Pyramiden stattfindet. Das vorgeschlagene Modell muss somit noch für diesen Fall erweitert werden. Wie in Abbildung 8.10 (c) dargestellt, resultiert die makroskopische Spannung bei einer on-axis Schicht hier aus einem relativen Verhältnis von 1:1:1 zwischen den drei lokal auftretenden anisotropen Spannungszuständen. Durch die Mittelung der Ergebnisse aus den Gleichungen (8.5) und (8.6) ergibt sich dabei unabhängig von den Absolutwerten für A und B $\sigma_{OA} = \sigma_{PP}$ und damit eine isotrope Makrospannung.

Die Ausbildung anisotroper Spannungszustände kann speziell bei den in Abbildung 8.1 (b) und (c) dargestellten Schichten mit OA Verkippungen in Richtung [110] bzw. [112] durch unterschiedlich stark ausgeprägte Anisotropien der Tensoren (1) - (3), sowie durch unterschiedlich große Volumenanteile, die entlang der entsprechenden $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ Richtung wachsen, erklärt werden. Dies ist in Abbildung 8.10 (d) beispielhaft für eine Oberfläche mit OA Verkippung in Richtung [110] dargestellt.

Die Schlüssigkeit des vorgeschlagenen Modells kann experimentell zusätzlich erhärtet werden. Hierfür wurden auf von Wafer 3 (siehe Tabelle 5.2) stammenden Substraten drei Schichten bei einer Methankonzentration von 2 % abgeschieden. Wie in Abbildung 5.10 anhand der schwarzen Messpunkte zu sehen ist, können durch das Wachstum bei Depositionstemperaturen von 860°C, 910°C bzw. 950°C Prozessbedingungen realisiert werden, aus denen die Ausbildung eines anisotropen bzw. isotropen Spannungszustands, sowie die eines anisotropen Zustands mit Invertierung des Vorzeichens resultiert. Von den auf diese Weise hergestellten Schichten mit Dicken von 35 μm , 65 μm bzw. 47 μm sind in Abbildung 8.11 (a), (c) und (e) REM Aufnahmen dargestellt. Zusätzlich sind in den Teilen (b), (d) und (f) der Abbildung Profilometerscans der jeweiligen Schichten gezeigt, die auf die in Kapitel 8.1 beschriebene Methode erstellt wurden.

Die Oberfläche der anisotrop verspannten Probe (a) zeigt ein ausgeprägtes Muster aus flachen Dreiecksstrukturen, deren Steigungswinkel (b) bei ca. 0° ein Maximum aufweisen. Bei der isotrop verspannten Probe (c) ergibt sich dagegen ein von Terrassen und Risern dominiertes Bild, bei dem die Streifen in einem stark gezackten Muster verlaufen. Diese Morphologie liefert ähnlich zu der in Abbildung 8.7 (b) dargestellten Probe M ein Maximum der Steigungswinkel im Bereich der OA Verkippung, während sich im negativen Winkelbereich auch hier eine sehr breite Verteilung für die Neigungen der Riser ergibt. Die unter invertierten anisotropen Spannungen stehende Schicht zeigt ebenfalls eine von Terrassen und Risern geprägte Oberflächenstruktur, bei der das Maximum der Steigungswinkel allerdings bei einem leicht niedrigeren Wert liegt als für die isotrop verspannte Probe. Im Gegensatz zu dem gezackten Muster, das in Teil (c)

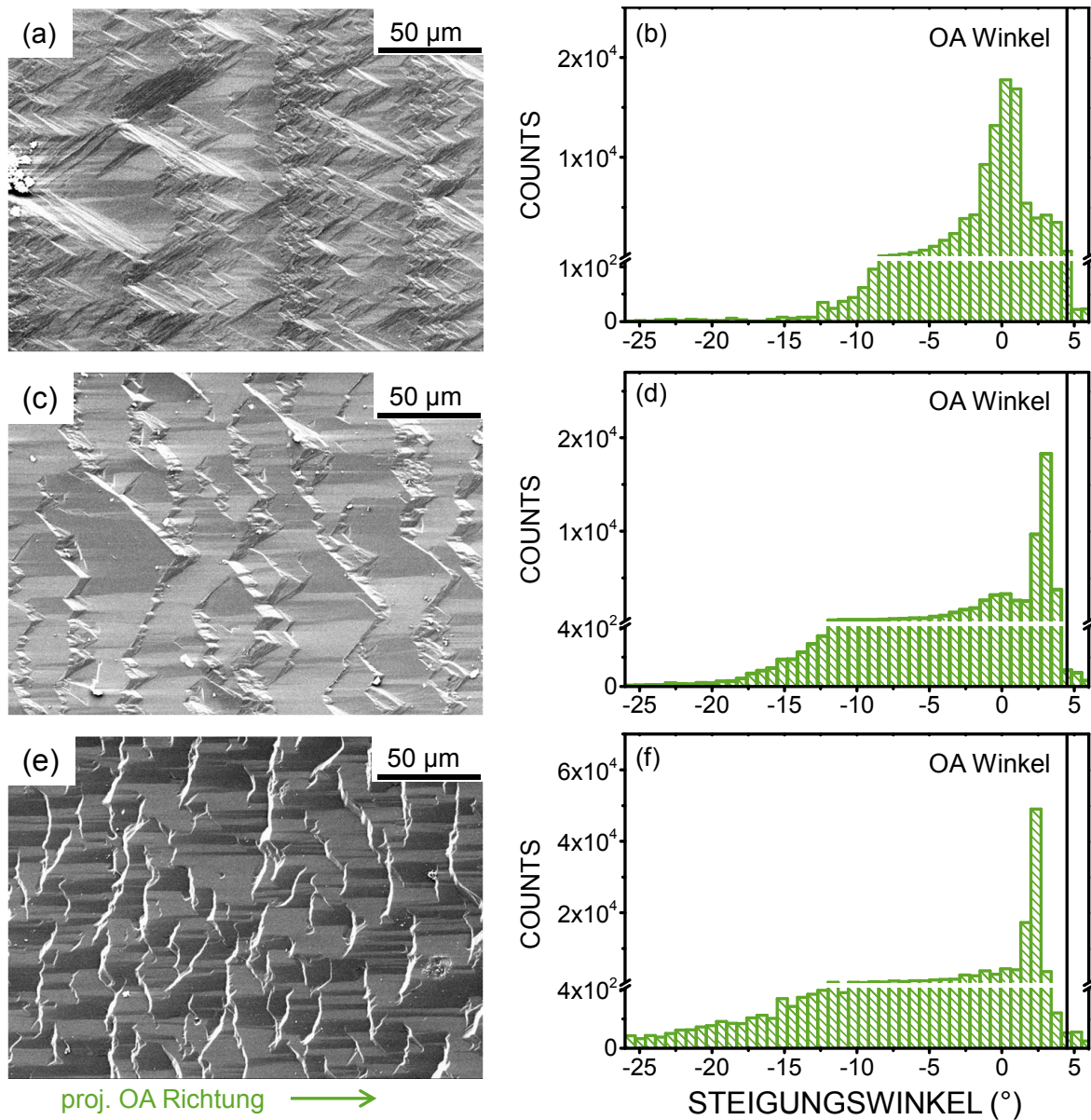


Abbildung 8.11: REM Aufnahmen von (111)-orientierten Diamantschichten mit OA Verkippung von $4,5^\circ$ in Richtung [110], die unter Bedingungen gewachsen wurden bei denen sich (a) anisotrope, (c) isotrope und (e) anisotrope Spannungen mit invertiertem Vorzeichen ausbilden. Die in (b), (d) und (f) dargestellten Histogramme zeigen die sich für die Oberflächen der jeweiligen Schicht ergebenden Verteilungen der Steigungswinkel, die aus Profilometerscans entlang der projizierten OA Richtung berechnet wurden.

der Abbildung bei jener Probe für die Kanten der Terrassen zu sehen ist, zeigen sich hier in (e) gerade Kanten, die senkrecht zur projizierten OA Richtung verlaufen.

Im Rahmen des in Abbildung 8.10 skizzierten Modells korreliert die Oberfläche der in Abbildung 8.11 (e) gezeigten Schicht sehr gut mit der Invertierung des Vorzeichens der Spannungsanisotropie. Ähnlich wie im Falle einer OA Verkipfung in Richtung $[11\bar{2}]$ verläuft bei dieser Probe das step-flow Wachstum sowohl auf mikroskopischer als auch auf makroskopischer Ebene in Richtung $[11\bar{2}]$. Somit liefert die durch diesen Mechanismus verursachte Neigung der Versetzungslinien einen Spannungszustand, der sowohl mikroskopisch als auch makroskopisch durch den Tensor (1) in Abbildung 8.10 beschrieben werden kann. Für diesen gilt $\sigma_{OA} > \sigma_{PP}$, was für die hier betrachtete OA Verkipfung einer invertierten Anisotropie entspricht.

8.4 Farbzentren und Mikrospannungen auf Risern und Terrassen

Einer der technologisch interessantesten Aspekte von (111)-orientiertem Diamant ist die in Kapitel 5 beschriebene, im Vergleich zu (001)-orientiertem Material deutlich erhöhte Einbaueffizienz für Dotieratome wie Bor [Ush98], Phosphor [Kat05] und Stickstoff [Sam95]. Untersuchungen zum Diamantwachstum auf vizinalen (001) Oberflächen haben ergeben, dass die sich ausbildende Oberflächenstruktur aus Risern und Terrassen starken Einfluss auf den Einbau von Fremdatomen und außerdem auf die Propagation von Versetzungslinien haben können [May14] [Kle16]. Speziell beim (111)-orientierten OA Wachstum mit Methankonzentrationen im Bereich von 2 %- 2,5 % ergeben sich formal ähnliche Strukturen, weswegen diese Effekte auch hier untersucht werden.

Qualitative Hinweise auf Unterschiede im Einbauverhalten verschiedener Fremdatome ins Kristallgitter lassen sich aus den Lumineszenzsignalen der zugehörigen Farbzentren ableiten. Für die Aufnahme von PL Spektren und PL Maps wurde der in Abbildung 3.6 dargestellte Aufbau verwendet, bei dem durch den Einsatz eines Mikroskopobjektivs mit 100-facher Vergrößerung die Größe des Messflecks auf eine Fläche von etwa $1 \mu\text{m}^2$ reduziert werden kann. Über die Aufnahme einer rasterförmigen Anordnung von Messpunkten (Map) kann durch hinreichend kleine laterale Abstände der Einzelmessungen eine gute Ortsauflösung erreicht werden. Auf diese Weise ist eine direkte Korrelation zwischen dem Einbau von Fremdatomen bzw. der zugehörigen Farbzentren und der Oberflächenmorphologie möglich.

Durch das Wachstum auf siliziumbasierten Substraten findet im Rahmen der verwendeten CVD Prozesse bereits ohne Zugabe eines weiteren Reaktionsgases stets der Einbau von Silizium in das Diamantgitter statt. Somit kann das Silizium-Fehlstellen-Zentrum $(\text{SiV})^-$ mit Hilfe eines Ar^+ -Ionen-Lasers bei $\lambda = 488 \text{ nm}$ zum Leuchten angeregt

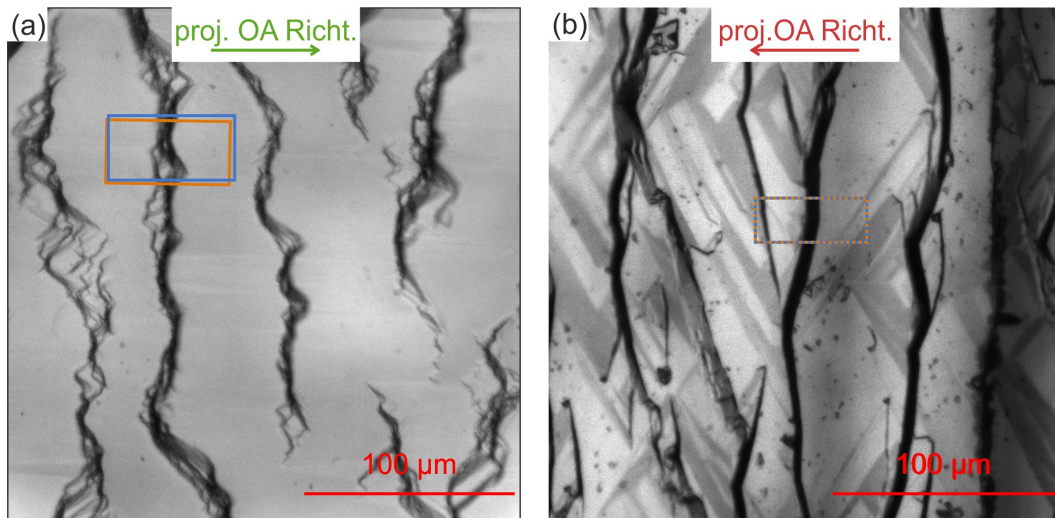


Abbildung 8.12: Lichtmikroskopaufnahmen der beiden Proben (a) M und (b) N. Die Bereiche in denen die PL Maps des $(\text{SiV})^-$ -Zentrums sowie die als Referenz dienenden Maps der Intensität der Ramanlinie aufgenommen wurden sind durch einen orangen Rahmen markiert. Der Bereich in dem zusätzlich eine Map der Ramanlinienbreite mit hoher spektraler Auflösung gemessen wurde ist durch einen blauen Rahmen gekennzeichnet.

werden. Von der Intensität des resultierenden PL Peaks bei einer Wellenlänge von 738 nm kann anschließend eine Map aufgenommen werden, über die der lokale Einbau von Silizium qualitativ analysiert werden kann.

Zunächst wurde der Zusammenhang zwischen der Oberflächenmorphologie und dem Einbau des $(\text{SiV})^-$ -Zentrums anhand der Proben M und N, deren OA Verkipfung $4,5^\circ$ in Richtung [110] bzw. $5,8^\circ$ in Richtung [112] beträgt, untersucht. Beide weisen wie in den Abbildungen 8.7 bzw. 8.8 zu sehen stark von Terrassen und Risern dominierte Oberflächen auf. Die Eigenschaften der beiden Proben sowie die bei ihrer Herstellung verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Abbildung 8.12 zeigt Lichtmikroskopaufnahmen der zwei Schichten, bei denen die Bereiche, in denen die PL Maps aufgenommen wurden, mit orangen Rahmen markiert sind.

Insbesondere bei rauen und stark geneigten Oberflächen kann die Einkopplung des Lasers und die Auskopplung von Licht aus einem Festkörper lokal stark variieren, was die Intensität des detektierten Lichts signifikant beeinflussen und damit Unterschiede in der Konzentration von Farbzentren deutlich verfälschen kann. Um solche Messartefakte auszugleichen wurden in den orange markierten Bereichen zusätzlich Maps der Ramanintensität mit niedriger Auflösung aufgenommen, und jeder PL Datenpunkt durch die Fläche der entsprechenden Ramanlinie geteilt.

In Abbildung 8.13 sind die auf diese Art normierten PL Maps, die im Bereich der Oberfläche der Probe M (a) bzw. N (b) aufgenommen wurden, dargestellt. Bei beiden Proben wird eine deutliche Korrelation zwischen der relativen Intensität des

(SiV)⁻ Signals und der Oberflächenmorphologie beobachtet. Dabei ergibt sich für die betrachteten OA Richtungen ähnlich wie bei den Analysen zur Spannungsanisotropie in den Kapiteln 5.1 und 5.2 ein zueinander invertiertes Verhalten. Während bei Probe M im Bereich des Risers ein Minimum der Signalstärke und deutlich erhöhte Werte auf den gemessenen Terrassen beobachtet werden, liefern die Terrassen bei Probe N reduzierte Intensitäten für den (SiV)⁻ Peak, wohingegen die Regionen der beiden Risers ein deutlich erhöhtes Signal zeigen. Eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse ist in Tabelle 8.1 zu finden.

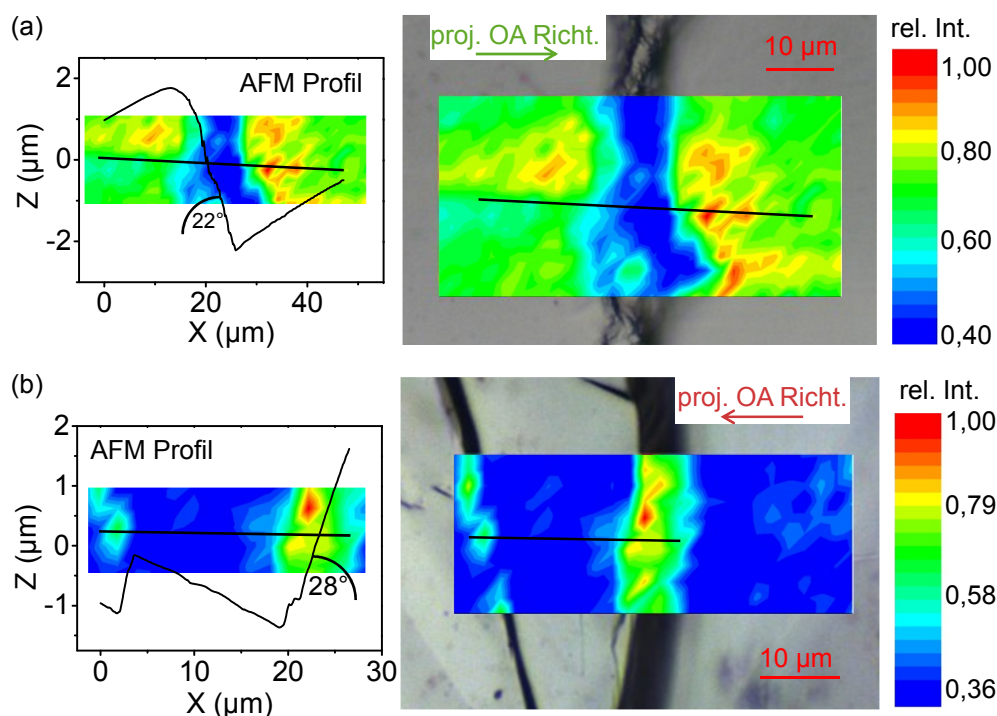


Abbildung 8.13: Normierte PL Maps des (SiV)⁻-Zentrums, die nahe der Oberfläche der Proben (a) M und (b) N aufgenommen wurden. Die zusätzlich dargestellten Lichtmikroskopaufnahmen zeigen die direkte Umgebung der jeweiligen Probe um den Messbereich. Das AFM Profil ermöglicht eine genaue Bestimmung des Übergangs von der Terrassen- zur Riserregion.

In einer weiteren Untersuchung wurden in denselben Regionen der beiden Proben M und N mit Hilfe der hochaufgelösten Mikro-Ramanspektroskopie sowohl Maps in der Nähe der Oberfläche, als auch Tomogramme aufgenommen. Dabei wurde für die Anregung die bei einer Wellenlänge von 514,53 nm liegende Emissionslinie eines Ar⁺-Ionen-Lasers verwendet. Bereiche, die aufgrund von Mikrospannungen eine stark verformte Gitterstruktur aufweisen, liefern eine deutliche Verbreiterung der Halbwertsbreite der Ramanlinie. Mikrodehnungen / -spannungen können durch hohe Konzentrationen von eingebauten Verunreinigungen oder strukturellen Defekten verursacht werden. Somit

Probe	Dia OA Winkel / Richtung	Schicht- dicke (μm)	Methan- gehalt (%)	T _{Dep} (°C)	(SiV) ⁻ Int. (Terrassen)	(SiV) ⁻ Int. (Riser)
M	4,5° in [110]	250	2,5	925	Hoch	Niedrig
N	5,8° in [112]	160	2	970	Niedrig	Hoch

Tabelle 8.1: Präparationsparameter und Eigenschaften der mit Photolumineszenz und spektral hochaufgelöster Mikro-Ramanspektroskopie untersuchten Proben M und N.

kann durch die Erstellung von Tomogrammen aus hochaufgelösten Maps der Ramanlinienbreite die Propagation von Versetzungsbündeln durch den Kristall sehr gut verfolgt werden [May14].

In einem nächsten Schritt wurde die laterale Propagation der makroskopischen Terrassen- und Riserstrukturen für die Proben M und N analysiert. In analogen Untersuchungen an (001)-orientiertem Diamant sind hierfür von Mayr *et al.* REM Aufnahmen und PL Maps der Querschnittsflächen einiger Proben aufgenommen worden. Diese Aufnahmen ermöglichten eine sehr einfache Identifizierung der beiden Strukturen anhand der unterschiedlichen Kontraste. Bei (111) Diamant war dies dagegen nicht möglich, da dicke Schichten beim für die REM und PL Messungen unverzichtbaren finalen Polierschritt stets zu Bruch gingen.

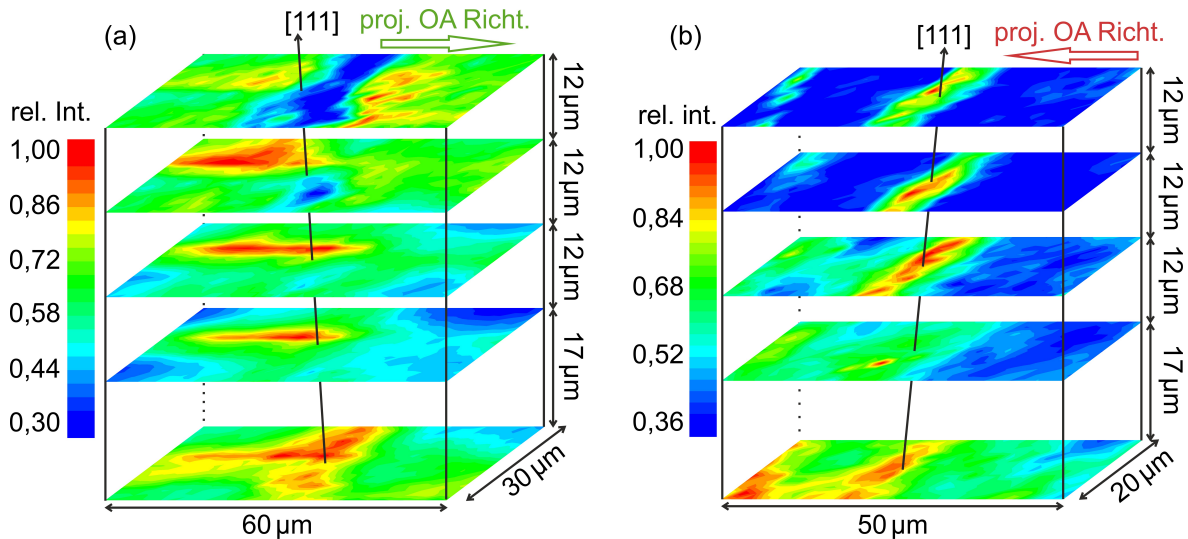


Abbildung 8.14: PL Maps des (SiV)⁻-Zentrums, die für die Probe (a) M bzw. (b) N in zunehmender Tiefe aufgenommen wurden. Für die korrekte Bestimmung der vertikalen Skala wurde der Brechungsindex von Diamant $n_{\text{Dia}} = 2,41$ berücksichtigt.

Dementsprechend musste hier ein alternativer Ansatz verwendet werden, der ebenfalls auf den unterschiedlichen Intensitäten des (SiV)⁻ Signals auf Risern und Terrassen

basiert. Durch die Aufnahme einer Serie von PL Maps mit zunehmender Tiefe unter der Probenoberfläche kann die laterale Bewegung der Strukturen beim Wachstum durch den Kristall hinweg beobachtet werden. Solche Tomogramme sind für die beiden Proben M und N in Abbildung 8.14 (a) bzw. (b) gezeigt. Dabei wurden alle dargestellten Maps auf die oben beschriebene Art mit Hilfe von zusätzlich aufgenommenen Maps der Ramanlinie normiert.

Vergleicht man bei beiden Schichten innerhalb eines Tomogramms die oberste Map mit der jeweils untersten, so zeigen die Maxima der PL Intensität bei diesen Untersuchungen nur eine sehr geringe laterale Bewegung von jeweils $< 10 \mu\text{m}$ über eine Kristalldicke von $53 \mu\text{m}$. Diese verläuft in beiden Fällen entlang der ebenfalls eingezeichneten kristallographischen $[111]$ Richtung und damit entgegen der makroskopischen step-flow Richtung.

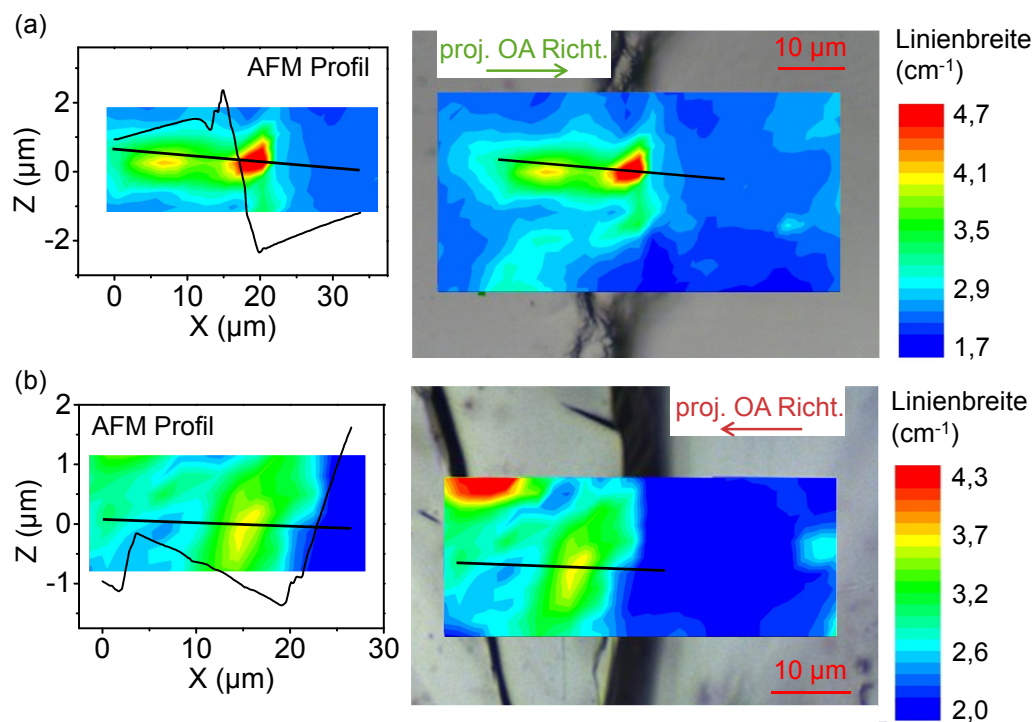


Abbildung 8.15: Spektral hochaufgelöste Maps der Halbwertsbreite der Ramanlinie aus dem Oberflächenbereich der Proben (a) M bzw. (b) N. Die zusätzlich dargestellten Lichtmikroskopaufnahmen zeigen die direkte Umgebung der Proben um die jeweiligen Messbereiche. Diese sind für beide Schichten in Abbildung 8.12 (a) bzw. (b) durch blaue Rahmen markiert und decken sich jeweils mit den Regionen, in denen die PL Maps aufgenommen wurden. Die entlang der schwarzen Linie aufgenommenen AFM Profile ermöglichen in beiden Aufnahmen eine genaue Bestimmung des Übergangs von der Terrassen- zur Riserstruktur.

Die Defektstrukturen in der Nähe der Oberfläche wurden analog zu den PL Untersuchungen analysiert. Die in diesem Bereich für die Proben M und N aufgenommenen

hochauflösten Mikro-Ramanmaps sind zusammen mit entsprechenden Lichtmikroskopaufnahmen und AFM Scans in Abbildung 8.15 (a) bzw. (b) dargestellt. Dabei zeigt die Ramanlinienbreite in beiden Fällen weder eine eindeutige Korrelation mit den Terrassen- und Riserbereichen, noch mit den Ergebnissen der PL Analyse. Hieraus kann zum einen gefolgert werden, dass die Versetzungsbündel nicht fest mit einer speziellen Oberflächenstruktur verbunden sind. Zum anderen legen die Ergebnisse nahe, dass der Einbau von Silizium in das Diamantgitter keinen messbaren Einfluss auf die Breite der Ramanlinie hat.

Die Propagation der Bereiche mit erhöhter Ramanlinienbreite wurde für beide Proben ebenfalls über Tomogramme analysiert, die in Abbildung 8.16 (a) bzw. (b) gezeigt sind. Für Probe M ergibt sich dabei eine schnelle laterale Bewegung dieser rot dargestellten Regionen entlang der projizierten OA Richtung. Dies entspricht wie in (a) gezeigt einer nahezu entlang der kristallographischen $[110]$ Richtung verlaufenden Propagation, welche in Diamant die bevorzugte Achse für den Verlauf von Versetzungslinien darstellt. Dies legt die Vermutung nahe, dass deren Orientierung für eine OA Verkipfung in Richtung $[110]$ stark durch den step-flow Mechanismus beeinflusst wird. Für Probe N ergibt sich dagegen wie in (b) gezeigt nur eine vernachlässigbare laterale Bewegung der Bereiche erhöhter Ramanlinienbreite.

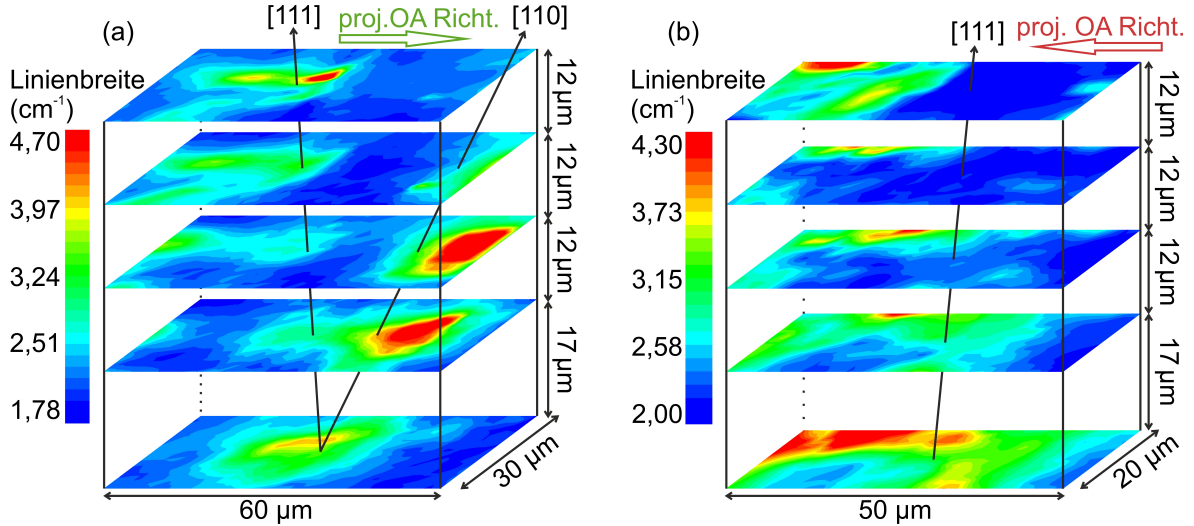


Abbildung 8.16: Spektral hochauflöste Maps der Ramanlinienbreite, die für die Probe (a) M bzw. (b) N in ansteigender Tiefe aufgenommen wurden. Die Abstände der einzelnen Maps von der Oberfläche der jeweiligen Diamantschicht entsprechen den Werten der in Abbildung 8.14 dargestellten Tomogramme. Für die korrekte Bestimmung der vertikalen Skala wurde der Brechungsindex von Diamant $n_{\text{Dia}} = 2,41$ berücksichtigt.

Der Vergleich der beiden Arten von Tomogrammen bestätigt zusätzlich die frühere Beobachtung, dass zwischen der Breite der Ramanlinie und der Intensität des $(\text{SiV})^-$ Signals keine räumliche Korrelation besteht.

Auf der (001) Oberfläche von Diamant trägt das OA Wachstum zur Unterdrückung von Zwillingen und zur Erhöhung der Wachstumsrate bei. Durch die Zugabe von wenigen ppm Stickstoff zum Prozessgas bildet sich dabei eine von Terrassen- und Riserstrukturen geprägte Oberflächenmorphologie aus. Auf den Risers wurde neben einem schnelleren lateralen Wachstum auch ein bevorzugter Einbau von Fremdatomen nachgewiesen. Speziell letzterer erzeugt aufgrund der damit verbundenen starken Inhomogenität des Dotierverhaltens in den PL Spektren ein Streifenmuster.

Für (111)-orientierten Diamant wird beim OA Wachstum mit niedrigen Methankonzentrationen für dicke Schichten ebenfalls die Ausbildung von Terrassen und Risern beobachtet, wobei hier keine Zugabe von Stickstoff notwendig ist. Während die Terrassen nahe an der kristallographischen (111) Ebene liegen, ergeben sich für die Riser deutliche Unterschiede im Vergleich zu (001) Diamant. So sind ihre Neigungswinkel um einen Faktor von 3-6 höher und zeigen eine deutlich erhöhte Rauheit.

Ähnlich wie bei den intrinsischen Spannungen in Kapitel 5.1 zeigen die beiden betrachteten OA Verkipnungen auch beim Einbau von $(\text{SiV})^-$ Farbzentren ein invertiertes Verhalten. So ergibt sich für Risers der (111)-orientierten Schicht mit OA Winkel in Richtung [110] (Probe M) ein reduziertes PL Signal des $(\text{SiV})^-$ Zentrums, während die Schicht mit OA Verkippfung in Richtung [112] in diesem Bereich eine erhöhte Signalstärke relativ zu den Terrassenstrukturen liefert. Die Riserstrukturen laufen dabei grob entlang der [111] Richtung, was gleichbedeutend ist mit einer geringen lateralen Bewegung, die zudem entgegen der step-flow Richtung zeigt. Aufgrund ihrer minimalen Lateralgeschwindigkeit sowie des geringen Flächenanteils tragen die Riser nur sehr wenig zum Kristallwachstum bei. Dieses wird folglich von der Deposition auf den Terrassenflächen dominiert. Im Gegensatz dazu ergibt sich für vizinale (001) Flächen stets ein erhöhtes PL Signal im Bereich der Risers. Diese zeigen eine deutlich erhöhte Wachstumsrate in vertikaler Richtung, wodurch das (001)-orientierte Wachstum auf Vizinalflächen von den Risers dominiert ist.

Insbesondere das hier beobachtete Wachstumsverhalten könnte als Erklärung für die deutliche Reduzierung der Abscheiderate dienen, die bei der Herstellung dicker Schichten oft auftrat. Durch die präferentielle Deposition auf den Terrassen würde der in Abbildung 5.14 dargestellte Beschleunigungseffekt des OA Wachstums deutlich weniger zum Tragen kommen. Als Folge davon nähert sich die Depositionsrate mit steigender Kristalldicke immer mehr den für on-axis Proben gemessenen Werten an. Für Oberflächen mit OA Verkippfung in Richtung [110] zeigt der Verlauf der Bänder hoher Ramanlinienbreite, dass der step-flow Mechanismus offensichtlich eine Propagation der Versetzungen entlang der [110] Richtung verursacht.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in diesem Kapitel für (111)-orientierten Diamant eine deutliche Variation der Oberflächenstrukturen in Abhängigkeit von der verwendeten Gaszusammensetzung und den OA Bedingungen nachgewiesen werden

konnte. So sind für das Wachstum mit einem Methangehalt von 4,5 % die Oberflächen aller vier verwendeten Substrattypen von dreiecksförmigen pyramidalen Erhebungen geprägt. Durch die Reduzierung der Methankonzentration bleiben diese bei on-axis Schichten erhalten, während auf Vizinalflächen speziell bei hohen Schichtdicken eine alternierende Abfolge von Terrassen- und Riserstrukturen entsteht. Erstere sind im Wesentlichen um den OA Winkel zur $[111]$ Richtung hin geneigt, während die Risers jeweils um deutlich größere Winkel in die entgegengesetzte Richtung verkippt sind. Speziell für Proben mit in Richtung $[110]$ bzw. $[112]$ geneigten (111) Vizinalflächen konnte für die Effizienz, mit der $(\text{SiV})^-$ Farbzentren auf diesen makroskopischen Strukturen eingebaut wird, ein zueinander invertiertes Verhalten nachgewiesen werden. Während bei ersterem Probenotyp der maximale Einbau auf den Terrassen stattfindet, erfolgt dieser für Proben mit OA Verkipfung in Richtung $[110]$ auf den Risern.

Darüber hinaus konnte ein auf den beobachteten Oberflächenstrukturen basierendes Modell vorgeschlagen werden, das die Invertierung der Spannungsanisotropie zwischen Proben mit OA Verkipfung in Richtung $[110]$ bzw. $[112]$ erklärt.

Texturentwicklung

9.1 Reduzierung der Mosaikbreite mit der Schichtdicke

Die Werte der polaren (Tilt) sowie der azimuthalen (Twist) Mosaikbreite sind die aussagekräftigsten quantitativen Größen für die Bewertung der Kristallqualität heteroepitaktisch gewachsener Diamantschichten. Insbesondere für die im Rahmen dieser Arbeit geplante Herstellung von Mosaikkristallen, die als Monochromatormaterial für thermische Neutronen dienen sollen, ist dabei die kontrollierte Einstellung von Werten im Bereich zwischen $0,2^\circ$ und $0,4^\circ$ notwendig.

Die Variation der Mosaikbreite mit steigender Schichtdicke wurde an zahlreichen (111)-orientierten Diamantschichten mit Dicken zwischen $0,1\text{ }\mu\text{m}$ und $330\text{ }\mu\text{m}$ mittels XRD Rockingkurven des (111) Reflexes und Azimutalscans an einem der anderen drei {111} Reflexe (nomineller Polarwinkel $\chi = 70,53^\circ$) analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9.1 (a) aufgetragen. Aufgrund der Verwendung von OA Substraten wurden für jeden der Kristalle zwei separate Werte für den Tilt gemessen. Dabei lag die projizierte OA Richtung der jeweiligen Probe einmal in der Diffraktionsebene (Tilt in OA Richtung) und einmal senkrecht zu ihr (Tilt PP zur OA Richtung).

Als genereller Trend lässt sich in der Abbildung erkennen, dass alle drei Größen bis zu einer Dicke von ca. $50\text{ }\mu\text{m}$ kontinuierlich kleiner werden. Wie in dem vergrößerten Abschnitt der Auftragung zu erkennen ist, haben bei dieser Schichtdicke alle drei einen Wert von ca. $0,15^\circ$ erreicht. Für den Twist setzt sich diese Reduzierung auch für höhere Schichtdicken mit nur geringer Streuung fort, so dass dieser bei einer $200\text{ }\mu\text{m}$ dicken Probe bereits einen Wert von $0,08^\circ$ aufweist. Im Gegensatz hierzu zeigt der Tilt für Schichtdicken über $50\text{ }\mu\text{m}$ eine beträchtliche Streuung, wobei die Halbwertsbreite zum

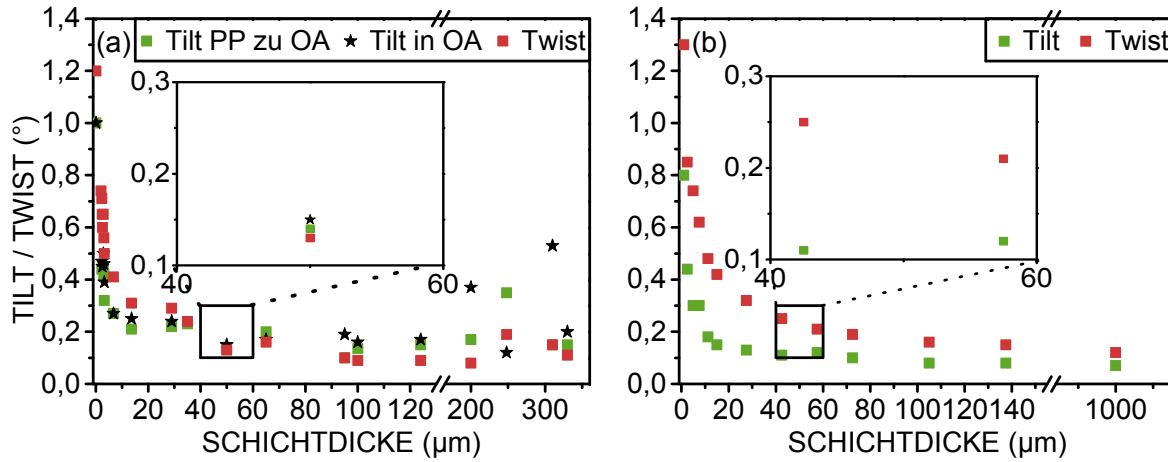


Abbildung 9.1: Variation der polaren (Tilt) und azimuthalen (Twist) Mosaikbreite mit der Schichtdicke im direkten Vergleich für (a) (111)- und (b) (001)-orientierten Diamant. Die Datenpunkte in (a) stammen jeweils von verschiedenen Proben mit variierenden OA Winkeln und Richtungen sowie unterschiedlichen Wachstumsbedingungen. Die in (b) aufgetragenen Messwerte stammen aus der Dissertation von Martin Fischer [Fis13]. Sie wurden an einer einzelnen Probe gemessen, die in mehreren aufeinanderfolgenden Schritten hergestellt wurde, wobei nach jedem Wachstumsprozess die Mosaikbreite neu bestimmt wurde. Die beiden vergrößerten Teile der Diagramme heben den Schichtdickenbereich um 50 µm hervor.

Teil wieder deutlich ansteigt. So beträgt der an einer 300 µm dicken Probe in OA Richtung gemessene Wert über 0,5°. Naheliegende Erklärungen für diesen erneuten Anstieg bestehen in der Annahme eines Beitrags durch die zunehmende Verbiegung der Diamant/Ir/YSZ/Si Multischichtstruktur sowie die Bildung von Mikrorissen. Letztere können im Laufe des Depositionsprozesses wieder überwachsen werden. Während der Tilt durch beide Effekte erhöht wird, sollte der Twist von ihnen weitestgehend unberührt bleiben.

Im Teil (b) der Abbildung sind die Tilt- und Twistwerte für (001) Diamant über der Schichtdicke aufgetragen. Die dort präsentierten Messpunkte zeigen ebenfalls eine kontinuierliche Reduzierung der Mosaikbreite mit steigender Schichtdicke. Dabei sinken die Twistwerte hier deutlich langsamer und liegen für den gesamten gemessenen Bereich über der Halbwertsbreite des zugehörigen Tilts.

Der Vergleich der beiden vergrößerten Abschnitte in den Auftragungen zeigt dabei einen deutlichen Unterschied zwischen den beiden Wachstumsorientierungen. Während der Twist für (001) Diamant hier um mehr als einen Faktor 2 größer ist als der Tilt, haben sich für (111)-orientierten Diamant bei dieser Dicke die Verhältnisse bereits umgedreht, so dass der Twist hier kleiner ist als der Tilt. Dieser Trend für den Twist setzt sich fort und führt am sogar dazu, dass eine 100 µm dicke (111)-orientierte Heteroepitaxieschicht mit einer Halbwertsbreite von 0,09° einen um 25 % niedrigeren Wert aufweist als eine typische (001)-orientierte Schicht mit einer Dicke von 1000 µm. Dementsprechend kann

gefolgt werden, dass für (111)-orientierten Diamant insbesondere die Prozesse, die zur Reduzierung der azimutalen Mosaikbreite führen, deutlich effektiver ablaufen als für (001)-orientierten Diamant.

9.2 Veränderung der Versetzungsdichte und der Ramanlinienbreite mit der Schichtdicke

Wie in Kapitel 2.2.8 beschrieben reduzieren Versetzungen die Qualität einer Diamantschicht [Sar17] [Ume13] und beeinflussen das heteroepitaktische Diamantwachstum insbesondere durch ihre Rolle beim Aufbau von intrinsischen Spannungen [Gal17]. Damit diese Prozesse während des Wachstums effektiv makroskopische Spannungen aufbauen können ist nach Fischer *et al.* ein kritischer Wert der Versetzungsdichte von über $10^7/\text{cm}^{-2}$ notwendig [Fis13]. Die Reduzierung ihrer Dichte ist deshalb nicht nur wichtig zur Optimierung der Kristallqualität, sondern auch für die Stabilisierung des Kristallwachstums von zentraler Bedeutung.

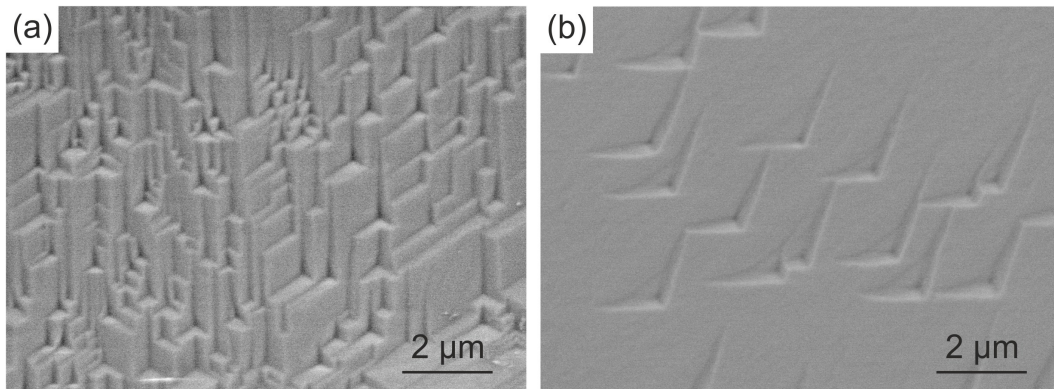


Abbildung 9.2: REM Bilder zweier angeätzter (111)-orientierter Diamantschichten mit Schichtdicken von (a) 44 μm bzw. (b) 310 μm , die zur Bestimmung der Ätzlochdichte verwendet wurden. Für den Ätzvorgang bestand das Gasgemisch des Plasmas in beiden Fällen aus 2 % CO_2 in H_2 , wobei der Druck und die Temperatur bei 140 mbar bzw. 950 $^\circ\text{C}$ lagen.

Für die in dieser Arbeit hergestellten Proben wurde die Versetzungsdichte anhand von 15 Diamantkristallen mit unterschiedlichen Dicken d untersucht. Bei Schichten die dicker als 5 μm waren wurde hierzu wie in Abbildung 9.2 beispielhaft dargestellt die Ätzlochdichte mit Hilfe von REM Aufnahmen analysiert. Die gezeigten Bilder einer 44 μm (a) bzw. 310 μm (b) dicken (111)-orientierten Diamantprobe lassen klar erkennen, dass für höhere Schichtdicken deutlich niedrigere Ätzlochdichten erreicht werden. Bei dünneren Proben wurden für die Untersuchungen dagegen plan-view TEM Aufnahmen verwendet, da es hier aufgrund der hohen Versetzungsdichte zu einem Verschmelzen

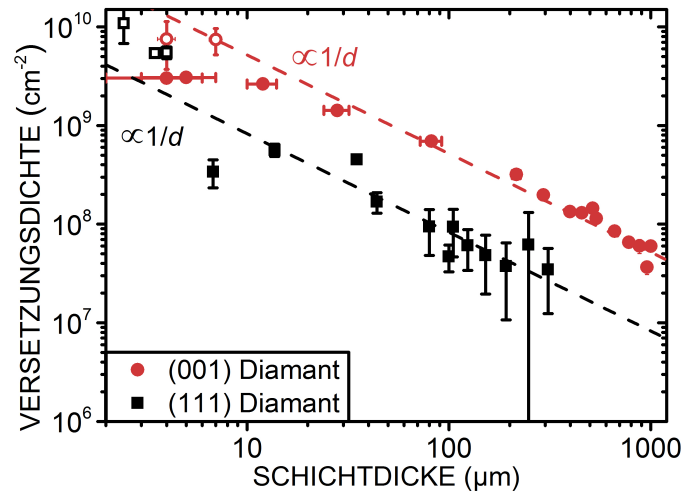


Abbildung 9.3: Variation der Versetzungsdichte mit der Schichtdicke d für (001)- bzw. (111)-orientierten Diamant. Die Datenpunkte wurden aus der Analyse der Ätzlochdichte mittels REM Aufnahmen (volle Symbole) bzw. über plan-view TEM Aufnahmen (leere Symbole) gewonnen. Die Daten für (001) Diamant stammen von einer einzelnen Probe, aus der mittels Laserschneider in verschiedenen Höhen senkrecht zur Wachstumsrichtung Plättchen herausgeschnitten wurden, um anschließend die Versetzungsdichte an der jeweiligen Oberfläche zu ermitteln [Ste13a]. Die Messwerte für (111) Diamant stammen dagegen aus einer Sammlung von verschiedenen Proben, deren Versetzungsdichte jeweils an der Oberfläche bestimmt wurde. Die gestrichelten Linien zeigen einen $1/d$ Fit bzw. eine $1/d$ Referenzlinie für die Datenpunkte von (001) bzw. (111) Diamant.

benachbarter Ätzlöcher kommen kann, so dass sich für deren Zahl bei der REM Analyse ein zu niedriger Wert ergeben würde.

Die Abhängigkeit der Versetzungsdichte von der Schichtdicke ist in Abbildung 9.3 aufgetragen. Zur direkten Vergleichbarkeit mit bereits für (001)-orientierten Diamant durchgeführten Analysen ist der von Stehl *et al.* gemessene Verlauf aus Abbildung 2.21 ebenfalls in der Grafik dargestellt. Da bei diesem eine deutliche $1/d$ -Abhängigkeit festgestellt wurde [Ste13a], ist auch für die auf der (111) Fläche gewonnenen Ergebnisse eine $1/d$ Referenzlinie eingetragen. Die auffallend höhere Streuung der in dieser Arbeit gemessenen Werte wird zum einen darauf zurückgeführt, dass die Substrate der untersuchten Proben in verschiedenen BEN Prozessen nukleiert wurden und variierende OA Winkel und Richtungen aufwiesen. Zum anderen wurden auch für die Wachstumsprozesse teilweise unterschiedliche Parameter verwendet, was ebenfalls einen Einfluss auf die Wechselwirkung der Versetzungen haben kann. Dennoch passen auch die hier gewonnen Werte sehr gut zu der $1/d$ Referenzkurve, wobei ein unabhängiger Fit unter Berücksichtigung aller Datenpunkte für (111) Diamant sogar einen etwas steileren Abfall (d.h. eine höhere Dynamik bei der Defektreduzierung) nahelegen würde.

Auf jeden Fall ist zu beobachten, dass für dickere (111)-orientierte Heteroepitaxieschichten die Versetzungsdichten um einen Faktor von 2-3 niedriger sind als für (001) Diamant. So wird für (111)-orientiertes Wachstum ein Wert im Bereich von $3,7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ bereits bei einer Schichtdicke von 310 μm erreicht, während dies für (001)-orientierten Diamant erst bei etwa 1000 μm dicken Kristallen der Fall ist. Diese Beobachtung legt den Schluss nahe, dass die Reduzierung der Versetzungsdichte ähnlich wie die der azimutalen Mosaikbreite bei (111)-orientiertem Diamant deutlich effizienter abläuft.

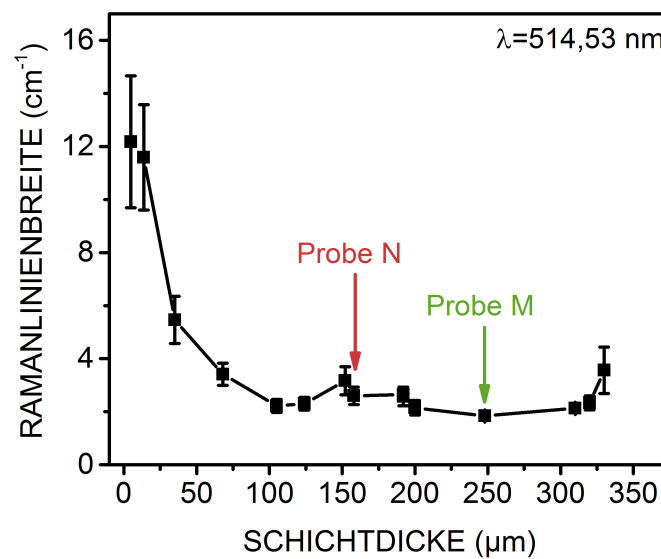


Abbildung 9.4: Variation der Halbwertsbreite der Ramanlinie mit der Schichtdicke. Jeder dargestellte Datenpunkt stammt von einer unterschiedlichen (111)-orientierten Diamantprobe und wurde durch die Mittelung von 16 Einzelmessungen, die an der Oberfläche der jeweiligen Probe aufgenommen wurden, bestimmt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung, während die beiden Pfeile die Datenpunkte markieren, die von den in Kapitel 8.4 analysierten Schichten stammen.

Eine eng mit der Versetzungsdichte verknüpfte Größe ist die Halbwertsbreite der Ramanlinie. Wie bereits in Kapitel 8.4 erläutert, tragen die Mikrodehnungen in der Umgebung von Versetzungen zur Verbreiterung der Diamant-Ramanlinie bei. Bei hohen Versetzungsdichten liefern sie den dominierenden Beitrag, so dass umgekehrt aus der Linienbreite auf die lokale Versetzungsdichte geschlossen werden kann und sich mit Maps der Linienbreite sogar der Verlauf von Versetzungsbündeln lokal verfolgen lässt. Abbildung 9.4 zeigt die Halbwertsbreiten der Ramanlinie, die für (111)-orientierte Diamantschichten mit unterschiedlichen Dicken durch Mittelung von jeweils 16 Messpunkten im Bereich der Oberfläche bestimmt wurden. Ähnlich zu den Ergebnissen, die für die Mosaikbreite gewonnen wurden, ergibt sich auch hier eine kontinuierliche Reduzierung bis zu einem Wert von $2,2 \text{ cm}^{-1}$, der für eine 100 μm dicke Probe gemessen wurde. Ab

diesem Punkt bleibt die Halbwertsbreite nahezu konstant und streut abhängig von der gemessenen Schicht zwischen Werten von $1,8 \text{ cm}^{-1}$ und $3,6 \text{ cm}^{-1}$.

9.3 Ausbildung von Zwillingen

Eines der großen Hindernisse beim Wachstum von (111)-orientiertem Diamant mit hoher Kristallqualität ist die häufige Ausbildung von Zwillingen [Bad93] [Tal14] [Het90]. Deren Auftreten führt zur Entstehung von Korngrenzen und zum Einbau von Kohlenstoff, der nicht sp^3 -gebunden ist [Yan99]. Dies wirkt sich negativ auf die kristalline Struktur und die elektronischen Eigenschaften der Diamantproben aus.

Da Diamant wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben auf den $\{111\}$ Flächen nur eine sehr niedrige Energiebarriere für die Ausbildung von Stapelfehlern zeigt [But08], entstehen hier Zwillinge durch eine 60° Rotation des Kristallgitters um eine seiner vier $\langle 111 \rangle$ Richtungen. Für die daraus resultierenden vier verschiedenen Orientierungen der Zwillinge erster Ordnung ist die Lage der Maxima ihrer Poldichte in Abbildung 9.5 dargestellt. Einer der vier $\{111\}$ Pole des verzwilligten Materials fällt dabei immer mit einem der epitaktischen $\{111\}$ Pole zusammen, worüber die jeweilige Ebene der Verzwillingung definiert ist. Findet die 60° Rotation um die $[111]$ Richtung statt, spricht man von Kontaktzwillingen (Abbildung 9.5 (b)), während man Zwillinge, die aus der Rotation um eine der drei anderen $\langle 111 \rangle$ Richtungen resultieren, als Durchdringungszwillinge (Abbildung 9.5 (c)) bezeichnet [Sch96].

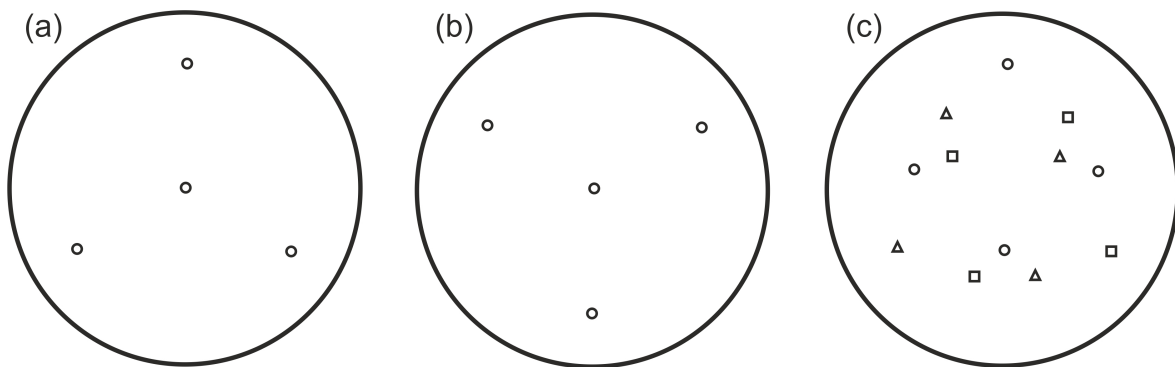


Abbildung 9.5: Stereographische Projektion der theoretischen Positionen, die sich für die Poldichtemaxima der $\{111\}$ Pole von (a) epitaktischem Diamant sowie für die (b) Kontakt- bzw. (c) Durchdringungszwillinge erster Ordnung ergeben. Abbildung aus [Sch96].

Die quantitative Abschätzung der Verzwillingung erfolgt bei den hier analysierten Diamantschichten mittels Röntgendiffraktometrie. Hierfür wird von einem der nichtepitaktischen $\{111\}$ Pole eines Zwillings sowie vom Pol der jeweiligen Ebene der Verzwillingung ein θ - 2θ -Scan aufgenommen, und das Verhältnis der gemessenen Intensitäten als Grad der Verzwillingung definiert. Dabei wurde jeweils zunächst über φ und

χ die Spitze des jeweiligen Poldichtemaximums gesucht.

Die Intensität im θ - 2θ -Scan hängt grundsätzlich sowohl von der polaren und der azimuthalen Breite ($\Delta\chi$, $\Delta\varphi$) des Poldichtemaximums, als auch von Mikrodehnungen, die den θ - 2θ -Scan verbreitern, ab. Aufgrund der Tatsache, dass die beiden Texturkomponenten, deren Volumenanteile verglichen werden sollen, durch einen Verzwillingungsprozess zueinander in Bezug stehen, sind die Mosaikbreiten vergleichbar. Hinsichtlich der Linienebreite der θ - 2θ -Scans wurden keine nennenswerten Unterschiede festgestellt.

Der Polarwinkel des gemessenen Pols hat ebenfalls einen starken Einfluss auf die gemessene Absolutintensität. Im Fall der Durchdringungszwillinge unterscheidet er sich für die Ebene der Verzwillingung und den zugehörigen nichtepitaktischen Pol um Werte im Bereich von 10° bis 20° . Für die hier verwendete Methode zur Bestimmung des Grads der Verzwillingung muss dementsprechend von einem Faktor von 2 bis 3 als Fehler ausgegangen werden. Da sich die Signalstärken der epitaktischen und nichtepitaktischen Pole teilweise sehr stark voneinander unterscheiden wird zu deren Auftragung jeweils eine logarithmische Achse verwendet.

In diesem Kapitel werden die Einflüsse der Depositionstemperatur, sowie der Methan- bzw. Stickstoffkonzentration im Prozessgas auf die Verzwillingung analysiert. Darüber hinaus wird auch die Auswirkung des OA Winkels auf das Wachstum von Zwillingen untersucht, die bisher nur für homoepitaktisches, (001)-orientiertes Diamantwachstum beschrieben wurde [Bau06b]. Für dieses ergab sich, dass die Verwendung von Substraten mit ausreichend großer OA Verkipfung ein sehr effizientes Konzept darstellt, um die Ausbildung von nichtepitaktischen Kristalliten zu verhindern.

Zur Untersuchung des Einflusses, den die einzelnen Parameter auf die Verzwillingung haben, wurden jeweils Proben miteinander verglichen, bei denen möglichst nur ein Parameter variiert wurde.

9.3.1 Einfluss der Methankonzentration

Der Einfluss des Methangehalts auf die Ausbildung und das Wachstum von Zwillingen wurde zunächst anhand zweier Diamantproben, die mit Methankonzentrationen von 4,5 % bzw. 7 % hergestellt wurden, untersucht. In einem ersten Schritt wurden von den beiden Schichten wie in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Diamant $\{111\}$ Polfiguren aufgenommen, die in Abbildung 9.6 (a) bzw. (b) dargestellt sind.

Während bei der mit 4,5 % Methan gewachsenen Schicht ausschließlich die vier epitaktischen $\{111\}$ Pole mit deutlicher Intensität zu sehen sind, zeigt die bei höherer Methankonzentration gewachsene Probe 17 solcher Maxima. Ein Vergleich mit Abbildung 9.5 (c) ergibt, dass dabei alle drei Orientierungen von Durchdringungszwillingen erster Ordnung in der Polfigur auftreten, und zusätzlich auch Poldichtemaxima gemessen werden, die Zwillingen zweiter Ordnung zuzuordnen sind. Kontaktzwillinge

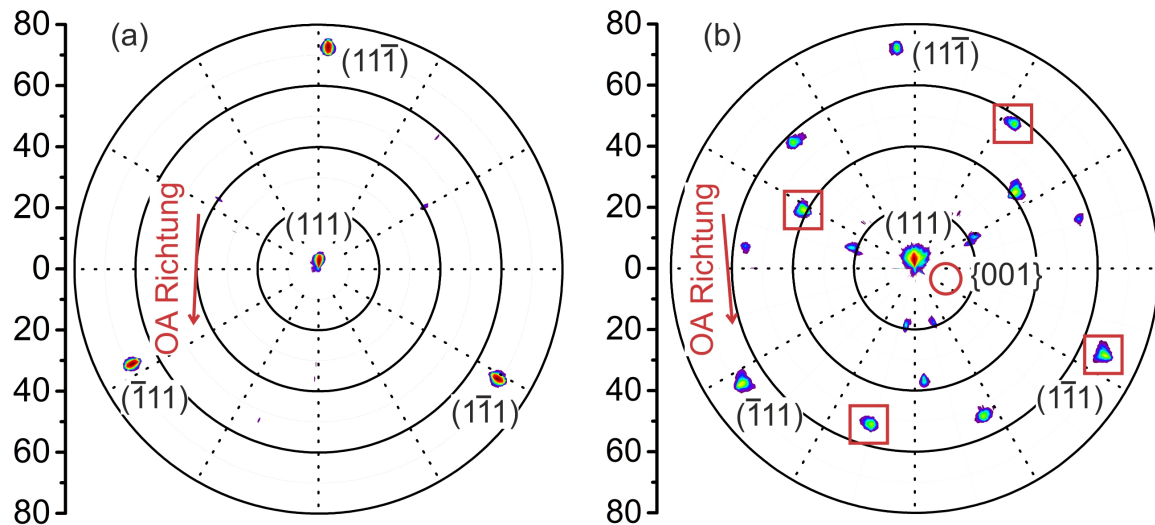


Abbildung 9.6: $\{111\}$ Polfiguren zweier Diamantschichten, die mit unterschiedlichem Methangehalt von (a) 4,5 % bzw. (b) 7 % hergestellt wurden. Beide Schichten hatten einen OA Winkel von 2° in Richtung $[112]$ und wurden bei 870°C gewachsen. Die Schichtdicken betrugen (a) $140\ \mu\text{m}$ bzw. (b) $250\ \mu\text{m}$. Die roten Quadrate in (b) markieren den $(1\bar{1}1)$ Pol, der zur Ebene der Verzwillingung gehört, sowie die Poldichtemaxima des zugehörigen Durchdringungszwillings. Der rote Kreis gibt die Orientierung des Pols der $\{001\}$ Ebene mit der geringsten Neigung gegenüber der Oberfläche für diesen Durchdringungszwilling an.

werden dagegen nicht beobachtet. Zur Verdeutlichung des Beitrags eines einzelnen Zwillings sind die Pole des Durchdringungszwillings, der durch die Rotation um die $[1\bar{1}1]$ Achse entsteht, gemeinsam mit der Ebene der Verzwillingung in der Polfigur durch rote Quadrate gekennzeichnet.

Zur Ermittlung eines Zahlenwerts über den der Grad der Verzwillingung der beiden Schichten abgeschätzt werden kann, wurden θ - 2θ -Scans am Pol der $(1\bar{1}1)$ Zwillingssebene sowie an einem weiteren Pol des zugehörigen Zwillings aufgenommen. Die resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 9.7 (a) und (b) dargestellt. In Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus den Polfiguren beträgt die Verzwillingung für die Probe, die mit niedriger Methankonzentration gewachsen wurde, deutlich unter 1 %. Die bei einem Methangehalt von 7 % hergestellte Probe weist dagegen einen Wert von ca. 100 % auf.

Dieser hohe Wert ist überraschend, da in einer einfachsten Näherung die Intensität am Ort des epitaktischen Pols stets höher sein sollte, als an den Orten der verbleibenden drei Zwillingspole. Grund hierfür ist, dass die Intensität des epitaktischen Pols die Summe aus den Beiträgen der epitaktischen Texturkomponente und der des Zwillings ist, während zur Intensität des Zwillingspols nur die Zwillingskomponente beiträgt. Wie eingangs des Kapitels beschrieben beeinflusst allerdings nicht nur der Volumenanteil der jeweiligen Texturkomponente die gemessene Intensität. So kann die höhere Intensi-

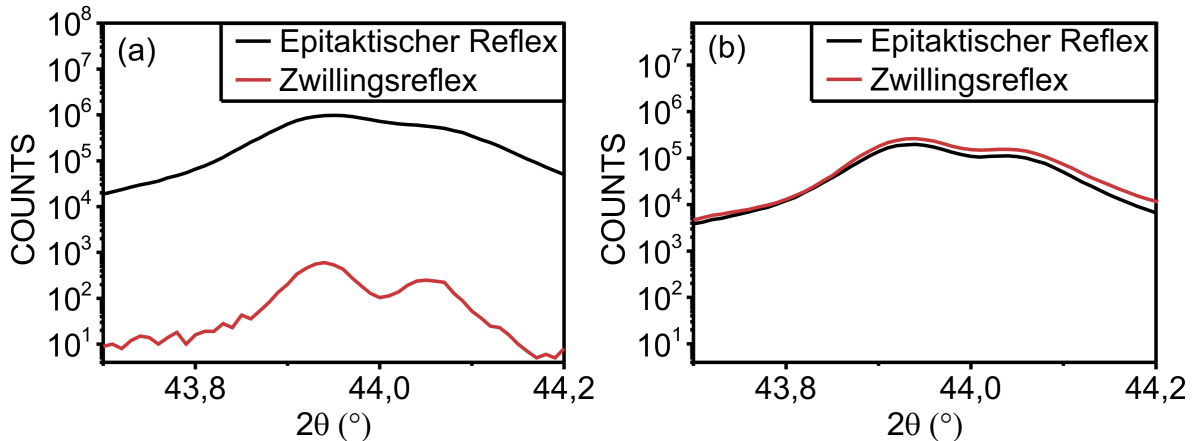


Abbildung 9.7: θ - 2θ -Scans des epitaktischen $(1\bar{1}1)$ Braggreflexes (schwarz) und eines $\{111\}$ Pols des zugehörigen Durchdringungszwillings (rot) für die zwei Diamantschichten, deren $\{111\}$ Polfiguren in Abbildung 9.6 (a) bzw. (b) dargestellt sind.

tät des Zwillingspols über die unterschiedlichen Polarwinkel und leicht abweichenden Peakbreiten in χ und φ erklärt werden. Sie zeigt, dass die verwendete Abschätzung speziell für sehr starke Verzwillingung im Bereich von mehreren 10 % an Genauigkeit verliert. Dennoch kann hieraus gefolgert werden, dass die Schicht einen sehr großen nichtepitaktischen Anteil enthält.

Für Diamantschichten mit OA Verkipfung in Richtung $[110]$ wurde die Ausbildung von Zwillingen bei hohen Methankonzentrationen ebenfalls untersucht. Dabei zeigt die $\{111\}$ Polfigur in Abbildung 9.8 (a) neben den vier zum epitaktischen Material gehörenden Maxima ebenfalls Poldichtemaxima, die von nichtepitaktischen Texturkomponenten herrühren. Diese gehören ausschließlich zu dem Durchdringungszwilling, der durch Rotation des Gitters um die $[11\bar{1}]$ Achse entsteht. Im Gegensatz zur Probe mit OA Verkipfung in Richtung $[112]$ wächst hier somit nur einer der drei möglichen Durchdringungszwillinge, dessen Poldichtemaxima zusammen mit dem Maximum der Ebene der Verzwillingung in der Polfigur markiert sind. Kontaktzwillinge können dagegen auch bei dieser Schicht nicht nachgewiesen werden.

Der Grad der Verzwillingung wurde für diese Probe ebenfalls wie in Abbildung 9.8 (b) dargestellt über Röntgenbeugung bestimmt. Hierfür wurde der θ - 2θ -Scan des $(11\bar{1})$ Pols mit dem eines der markierten nichtepitaktischen $\{111\}$ Pole verglichen. Dabei ergibt sich eine deutliche Verzwillingung im Bereich von 100 %. Somit kann aus den Beobachtungen, die für beide OA Verkipfungen gemacht wurden gefolgert werden, dass hohe Methankonzentrationen das Wachstum von Durchdringungszwillingen fördern. Eine starke Erhöhung des Methangehalts im Prozessgas ist demnach keine zielführende Strategie zur Herstellung dicker epitaktischer Schichten.

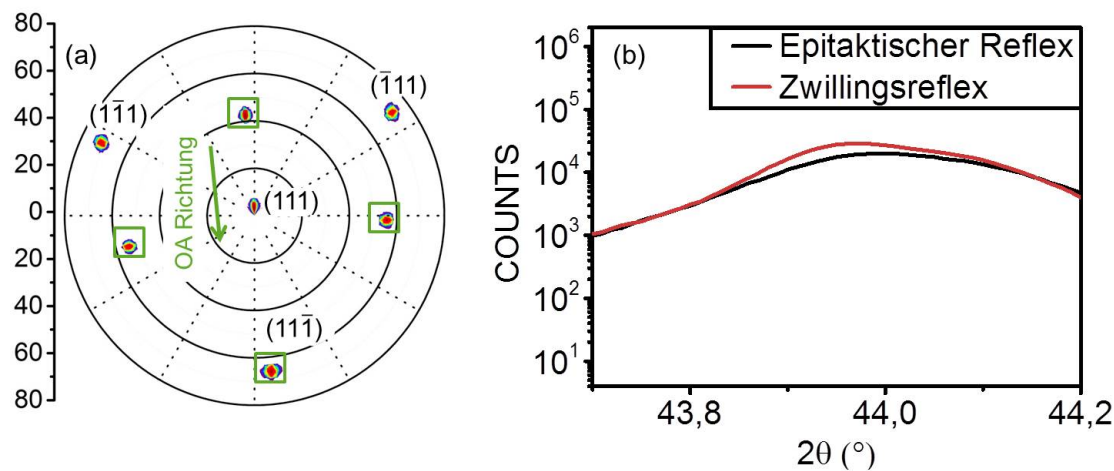


Abbildung 9.8: (a) $\{111\}$ Polfigur einer Diamantschicht mit einer OA Verkipfung von $3,3^\circ$ in Richtung $[110]$. Depositionsbedingungen: 10 % CH_4 in H_2 , 830°C . Schichtdicke: $5\text{ }\mu\text{m}$. (b) Vergleich der θ - 2θ -Scans des epitaktischen $(11\bar{1})$ Braggreflexes (schwarz) und eines $\{111\}$ Pols des zugehörigen Durchdringungszwillings (rot) zur Abschätzung des Grads der Verzwilligung der Probe.

9.3.2 Einfluss der Depositionstemperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Depositionstemperatur auf die Ausbildung von Zwillingen wurden zwei Proben miteinander verglichen, die bei unterschiedlichen Temperaturen von 900°C bzw. 970°C (Probe N in Tabelle 8.1) hergestellt wurden. Zur Bestimmung der Verzwilligung der beiden Schichten wurden wie eingangs beschrieben θ - 2θ -Scans durchgeführt, die in Abbildung 9.9 dargestellt sind.

Die bei niedrigerer Temperatur abgeschiedene Probe zeigt bereits bei einer Schichtdicke von $13,5\text{ }\mu\text{m}$ eine Verzwilligung von ca. 10 %. Analog zu der in Abbildung 9.6 (b) dargestellten Polfigur wachsen dabei auch für diese Schicht alle drei möglichen Durchdringungszwillinge. Im Gegensatz dazu zeigt die bei 970°C gewachsene Probe N auch bei ihrer hohen Schichtdicke mit einem Wert von ca. 0,1 % eine vernachlässigbar kleine Verzwilligung.

9.3.3 Einfluss der Größe des OA Winkels

Der Einfluss der Größe des OA Winkels auf die Entstehung von Zwillingen wurde anhand zweier Schichten mit OA Winkeln von 2° bzw. $5,8^\circ$ in Richtung $[112]$ analysiert. Die zur Bestimmung der jeweiligen Verzwilligung durchgeführten θ - 2θ -Scans sind in Abbildung 9.10 dargestellt.

Die bei einem kleinen OA Winkel gewachsene Probe weist eine Verzwilligung von $< 1\%$ auf. Die Schicht mit größerer OA Verkipfung liefert dagegen mit ca. 20 % bereits

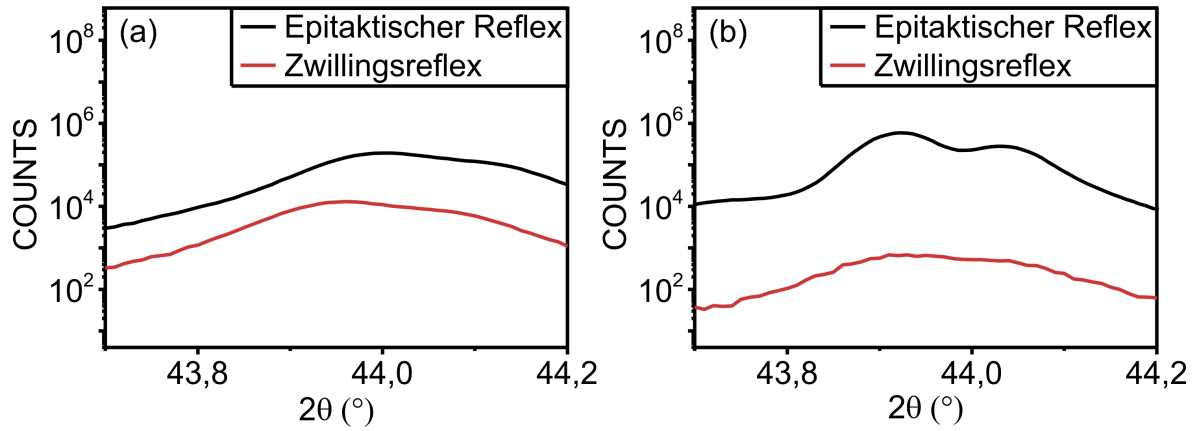


Abbildung 9.9: θ - 2θ -Scans für Diamant $\{111\}$ Bragg Reflexe aufgenommen jeweils an zwei unterschiedlichen Poldichtemaxima. Die beiden Diamantschichten wurden bei Depositionstemperaturen von (a) 900°C (13,5 μm) bzw. (b) 970°C (160 μm , Probe N) gewachsen. Die in schwarz dargestellten Messungen wurden am Pol der Verzwilligungsebene aufgenommen, während die in rot dargestellten Profile jeweils an einem der drei weiteren Pole des zugehörigen Zwillings gemessen wurden. Beide Proben hatten einen OA Winkel von 5,8° in Richtung $[112]$, und wurden bei einer Methankonzentration von 2 % hergestellt.

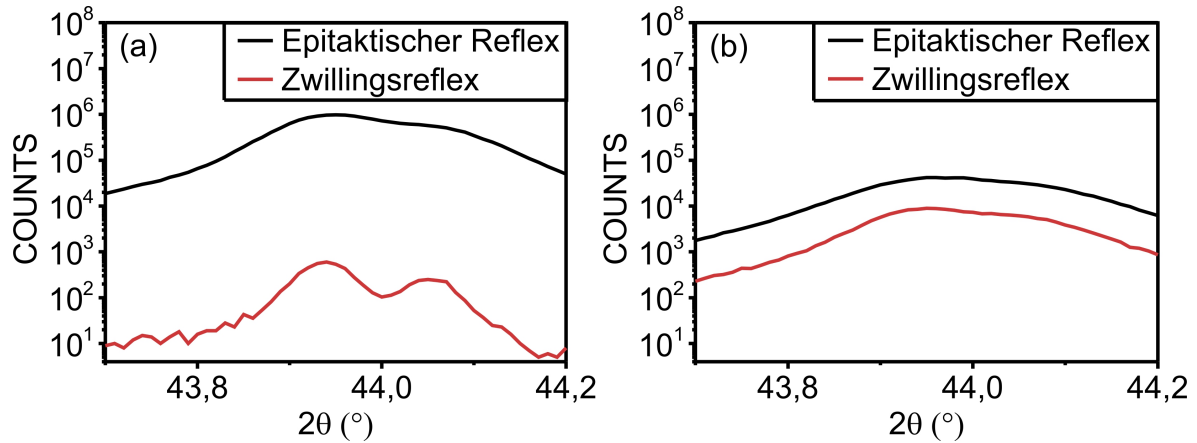


Abbildung 9.10: θ - 2θ -Scans für Diamant $\{111\}$ Bragg Reflexe aufgenommen jeweils an der Position zweier unterschiedlicher Poldichtemaxima. Die Diamantschichten hatten OA Winkel von (a) 2° bzw. (b) 5,8° in Richtung $[112]$. Die in schwarz dargestellten Messungen wurden am Pol der Verzwilligungsebene aufgenommen, während die in rot dargestellten Profile jeweils an einem der drei weiteren Pole des zugehörigen Zwillings gemessen wurden. Depositionsbedingungen: (a) 4,5 % CH_4 , 870°C, (b) 4,5 % CH_4 , 900°C. Schichtdicken: (a) 140 μm (b) 3,6 μm .

bei deutlich niedrigerer Dicke einen signifikant höheren Wert. Dieses Resultat zeigt sehr deutlich, dass die Verwendung von großen OA Winkeln sich äußerst ungünstig auf die Unterdrückung von Durchdringungszwillingen auswirken kann. Kontaktzwillinge liefern auch hier erneut keinen Beitrag zur Textur.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde in einem nächsten Schritt das Wachstum von Zwillingen für on-axis Schichten untersucht. Dabei wurden die in Abbildung 8.1 (a) und 8.7 (a) dargestellten Schichten analysiert, die bei Methankonzentrationen von 4,5 % bzw. 2 % hergestellt wurden. Repräsentativ für beide Proben ist in Abbildung 9.11 die $\{111\}$ Polfigur der mit 2 % CH_4 gewachsenen Schicht dargestellt, in der ausschließlich die vier epitaktischen $\{111\}$ Poldichtemaxima zu sehen sind. Hieraus folgt, dass auch auf (111)-orientierten on-axis Diamantoberflächen Schichten gewachsen werden können, bei denen sich weder Kontakt- noch Durchdringungszwillinge ausbilden. Aus den θ - 2θ -Scans, die zur Abschätzung der Verzwilligung der zwei Schichten durchgeführt wurden, ergaben sich für beide Proben Werte im Bereich von ca. 0,1 %.

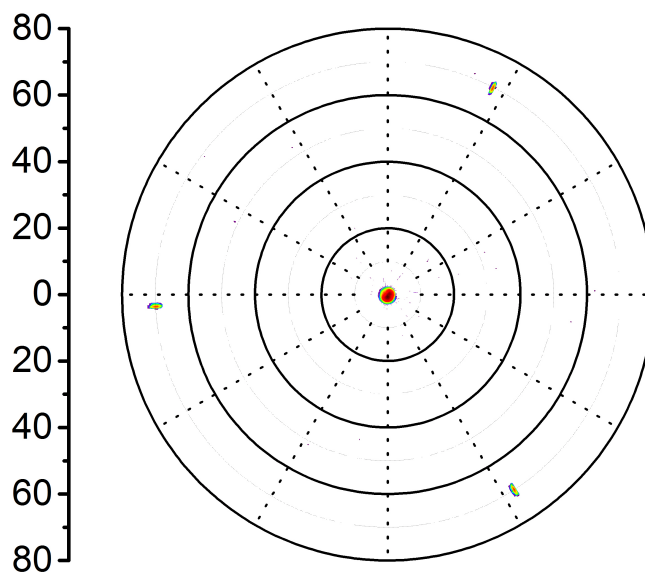


Abbildung 9.11: $\{111\}$ Polfigur für eine on-axis Diamantschicht (2 % CH_4 , 60 μm , 870°C). Das ausschließliche Auftreten der vier epitaktischen $\{111\}$ Pole zeigt die Möglichkeit auf on-axis Flächen zwillingsfrei zu wachsen.

9.3.4 Einfluss von Stickstoff in der Gasphase

Beim CVD Diamantwachstum auf der (001) Fläche kann Stickstoff der Gasphase beigemischt werden, um die (001) Textur zu stabilisieren [Loc94] und die Wachstumsrate zu erhöhen [Dun09]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch für die Deposition von

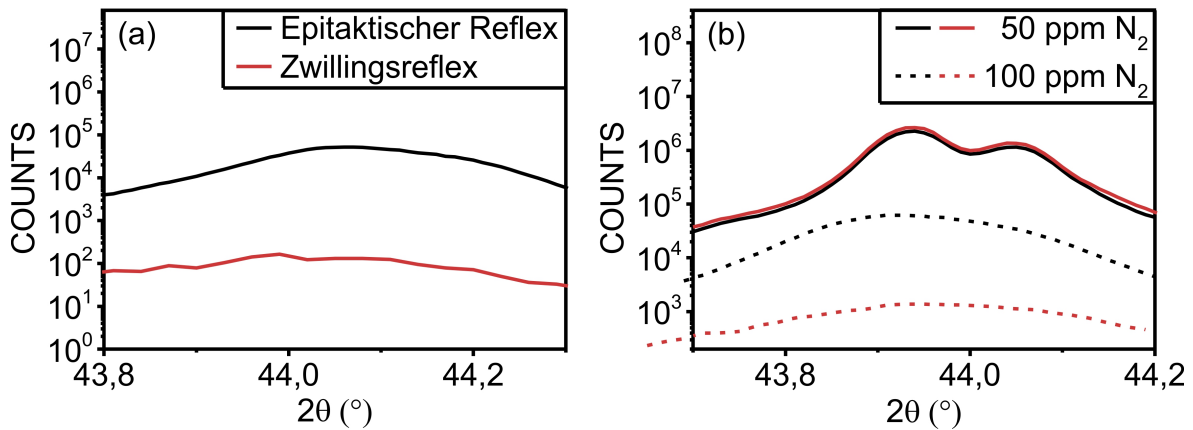


Abbildung 9.12: θ -2 θ -Scans für Diamant {111} Bragg Reflexe aufgenommen jeweils an zwei unterschiedlichen Poldichtemaxima. Die Diamantschichten wurden mit Stickstoffkonzentrationen von (a) 0 ppm und (b) 50 ppm bzw. 100 ppm hergestellt. Die in schwarz dargestellten Messungen wurden am Pol der Verzwilligungsebene aufgenommen, während die in rot dargestellten Profile jeweils an einem der drei weiteren Pole des zugehörigen Zwillings gemessen wurden. Die drei Schichten hatten einen OA Winkel von 2,4° in Richtung [110] und wurden mit einer Methankonzentration von 2 % gewachsen. Weitere Eigenschaften: (a) 860°C, 2,2 μm (b) 50 ppm: 860°C, 180 μm ; 100 ppm: 840°C, 2,9 μm .

(111)-orientiertem Diamant Experimente mit Stickstoff durchgeführt. Diese führten allerdings zur Entstehung von deutlich erhöhten intrinsischen Spannungen, und daraus folgend zur Ausbildung von Rissen (siehe Kapitel 5.2).

Zur Untersuchung des Einflusses, den Stickstoff auf die Ausbildung von Zwillingen hat, wurden drei Schichten miteinander verglichen, die jeweils mit unterschiedlichen Stickstoffkonzentrationen (0 ppm, 50 ppm und 100 ppm) in der Gasphase gewachsen wurden. Die zur Abschätzung der Verzwilligung durchgeführten θ -2 θ -Messungen sind in Abbildung 9.12 dargestellt. Während die Schicht in (a) eine geringe Verzwilligung von $< 1\%$ zeigt, liegt diese für die mit 100 ppm bzw. 50 ppm Stickstoff deponierten Schichten bei ca. 2 % bzw. ca. 100 %. Die stark erhöhten Werte für die mit Stickstoff gewachsenen Proben zeigen deutlich, dass dessen Zugabe zum Prozessgas die Ausbildung von Durchdringungszwillingen stark begünstigt.

Ihr stärkeres Auftreten bei der mit nur 50 ppm hergestellten Schicht liegt in der deutlich größeren Dicke begründet. Da die Diamantschicht unmittelbar nach der Nukleation weitestgehend unverzwilligt vorliegt [Fis13], müssen die Zwillinge während des Schichtwachstums zunächst nukleieren und anschließend mit steigender Schichtdicke wachsen. Während sich dieser Prozess bei der 100 ppm Schicht in Teil (b) der Abbildung noch im Anfangsstadium befindet, ist er bei der 50 ppm Schicht bereits deutlich vorangeschritten. Dementsprechend ist bei der dünnen mit 100 ppm gewachsenen Schicht zu erwarten, dass sie mit steigender Schichtdicke ebenfalls eine deutlich stärkere Verzwilligung ausbildet.

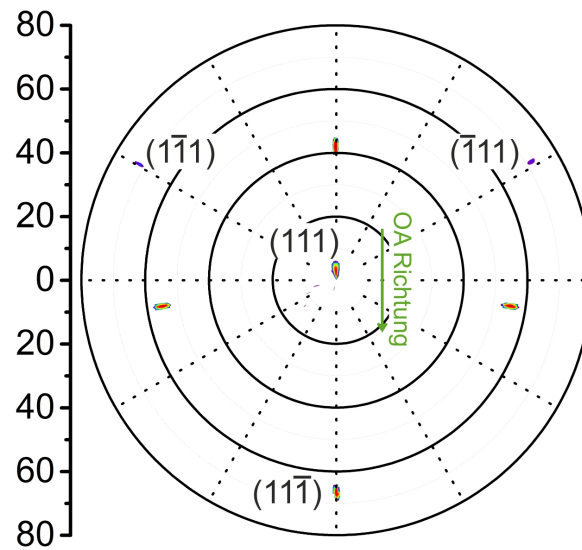


Abbildung 9.13: $\{111\}$ Polfigur einer 180 μm dicken Schicht die bei einem Methangehalt von 2 % unter Zugabe von 50 ppm Stickstoff hergestellt wurde.

Das Auftreten von Durchdringungszwillingen kann die epitaktische Orientierung der Diamantschicht komplett aufheben. Dies ist bei der mit 50 ppm hergestellten Probe anhand der in Abbildung 9.13 dargestellten Polfigur zu erkennen. Hier sind neben dem zentralen (111) Poldichtemaximum nur noch die Maxima, die zum Durchdringungszwilling erster Ordnung der $(11\bar{1})$ Ebene gehören mit hoher Intensität zu sehen. Die Signale der epitaktischen $(1\bar{1}1)$ und $(\bar{1}11)$ Pole sind dagegen nur noch sehr schwach ausgeprägt. Es ist zu vermuten, dass an der Wachstumsoberfläche bereits keine epitaktische Texturkomponente mehr vorliegt und ihre Signale ausschließlich aus tieferen Schichten herrühren. Eine Prüfung dieser Überlegung ist experimentell möglich wurde für die vorliegenden Schichten aber nicht durchgeführt.

Die grundsätzlichen Zusammenhänge zwischen Wachstums- sowie OA Parametern und der Ausbildung von Kontakt- und Durchdringungszwillingen, die im Rahmen der Experimente gefunden wurden, sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst.

	$[\text{CH}_4] \uparrow$	$T_{\text{Dep}} \downarrow$	$[\text{N}_2] \uparrow +$	OA Winkel \uparrow
Durchdringungszwillinge	++	+	+++	+
Kontaktzwillinge	/	/	/	/

Tabelle 9.1: Zusammenfassung der Einflüsse verschiedener Parameter auf die Ausbildung von Kontakt- und Durchdringungszwillingen. +: leichte Erhöhung; ++: starke Erhöhung; +++: sehr starke Erhöhung.

9.4 Diskussion der Texturentwicklung

Durch die Bestimmung von Wachstumsbedingungen, die die Ausbildung von intrinsischen Spannungen verhindern, konnten (111)-orientierte Diamantschichten mit Dicken von bis zu 330 μm abgeschieden werden. Aufgrund der niedrigen Wachstumsraten, die teilweise unter 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ lagen, waren hierfür Prozesszeiten von bis zu 600 Stunden notwendig. Die experimentell ermittelten Verläufe für die Mosaikbreite (Abbildung 9.1), die Versetzungsdichte (Abbildung 9.3) und die Ramanlinienbreite (Abbildung 9.4) zeigen die deutliche Verbesserung der strukturellen Qualität der Schichten mit zunehmender Dicke. Für die Messwerte der azimuthalen Mosaikbreite, der Versetzungsdichte und der Ramanlinienbreite kommt es bei (111)-orientiertem Diamant zu einer deutlich schnelleren Verringerung als für entsprechende (001)-orientierte Schichten. So wird die geringste Halbwertsbreite der azimuthalen Mosaikbreite von $0,08^\circ$ in Abbildung 9.1 (a) für die 250 μm dicke (111)-orientierte Schicht erreicht. Bei (001)-orientiertem Diamant sind hierfür Schichtdicken über 1 mm notwendig. Ähnliches gilt für die Versetzungsdichte und die Breite der Ramanlinie.

Speziell die schnellere Reduzierung des Twists lässt dabei Rückschlüsse auf den Mechanismus zur Verbesserung der Kristallqualität zu. Wie in Kapitel 2.2.7 beschrieben können mit dem lateralen Überwachsen von Kristalliten und der Bildung von Disklinationen zwei unterschiedliche Prozesse zur Verringerung der Mosaikbreite beitragen. Während ersterer lediglich den Tilt reduziert, verringert der zweite sowohl den Wert der polaren als auch den der azimuthalen Mosaikbreite. Dies lässt darauf schließen, dass die Disklinationsbildung für (111)-orientierten Diamant den dominanten Mechanismus darstellt, der die Mosaikbreite sehr effizient verkleinert. Beim Wachstum auf (001) Flächen wird dagegen die langsamere Reduzierung der azimuthalen Mosaikbreite damit erklärt, dass beide Prozesse wesentliche Beiträge liefern [Sch01b].

Zur Einordnung der strukturellen Qualität der hergestellten Schichten können diese mit den in der Literatur zu findenden Analysen zur Heteroepitaxie von (111)-orientiertem Diamant verglichen werden. Die publizierten Ergebnisse wurden unter Verwendung alternativer, auf Silizium, Platin und SiC basierender Substrate gewonnen. Tachibana *et al.* erzielten bei der Deposition auf Pt(111)/Ir(111)/Pt(111)/Al₂O₃(0001) einen minimalen Tiltwert von $1,1^\circ$, ohne allerdings Angaben zum Twist der betreffenden Schicht zu machen [Tac01]. Schreck *et al.* führten Wachstumsexperimente direkt auf (111)-orientiertem Silizium durch. Sie ermittelten sowohl für die polare als auch für die azimuthale Mosaikbreite Werte von ca. 8° [Sch94].

Die aktuellste Arbeit einer anderen Arbeitsgruppe zur Heteroepitaxie von (111)-orientiertem Diamant stammt von Suto *et al.*. Die Autoren verwendeten für ihre Experimente ein aus 3C-SiC/Si(111) bestehendes Substrat und berichten über Halbwertsbreiten von $2,3^\circ$ bzw. $4,3^\circ$ für Tilt und Twist, die an einer 3 μm dicken Schicht

gemessen wurden [Sut17]. In einem direkten Vergleich hierzu weist eine in dieser Arbeit hergestellte Schicht gleicher Dicke mit Halbwertsbreiten von $0,45^\circ$ bzw. $0,56^\circ$ für Tilt und Twist eine deutlich höhere Qualität auf. Darüber hinaus zeigten speziell die von Schreck *et al.* und Suto *et al.* präsentierten Schichten bereits deutliche Anzeichen von Verzwillingung, was im Rahmen dieser Arbeit verhindert werden konnte.

Auch bezüglich der Ramanlinienbreite können die analysierten Proben mit den in der Literatur publizierten Ergebnissen verglichen werden. Für (111)-orientierten Diamant wurden Ramanuntersuchungen allerdings lediglich an homoepitaktisch gewachsenem Material durchgeführt. Dabei ermittelten Tallaire *et al.* für eine $115\text{ }\mu\text{m}$ dicke Schicht eine Halbwertsbreite von $2,2\text{ cm}^{-1}$ [Tal14], ohne dabei allerdings Angaben über die spektrale Auflösung bei ihrer Ramanmessung zu machen. Widmann *et al.* berichten von einem Minimalwert von 3 cm^{-1} für die Halbwertsbreite, der für eine $300\text{ }\mu\text{m}$ dicke Schicht bei einer spektralen Auflösung von $0,5\text{ cm}^{-1}$ gemessen wurde [Wid17]. Da in beiden Fällen allerdings keine Angaben zu den Versetzungsdichten der gemessenen Schichten gemacht wurden, können die Gründe für die höheren Werte an dieser Stelle nicht diskutiert werden.

Dennoch zeigt auch diese Analyse die hohe strukturelle Qualität der hier hergestellten Proben, die sogar bessere Werte liefern als homoepitaktisch gewachsene Kristalle. Ein ähnliches Ergebnis liefert der Vergleich mit ebenfalls heteroepitaktisch gewachsenem (001) Diamant, der auch in der Arbeitsgruppe der Universität Augsburg synthetisiert wurde. Während für (111)-orientiertes Material bei einer Schichtdicke von $250\text{ }\mu\text{m}$ bereits eine Halbwertsbreite von $1,8\text{ cm}^{-1}$ gemessen wird, zeigt der in [001] Richtung gewachsene Diamant bei gleicher Kristalldicke mit $2,85\text{ cm}^{-1}$ noch einen um ca. 60 % höheren Wert [Ste13a].

Im nächsten Schritt wurde analysiert, ob für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten (111)-orientierten Diamantschichten ein direkter Zusammenhang zwischen der Ramanlinienbreite und der Versetzungsdichte besteht. Hierfür wurden zwei gaußförmige Beiträge zur gemessenen Ramanlinienbreite angenommen. Der erste Beitrag entspricht der intrinsischen Linienbreite $\Delta\omega_{\text{int}}$ von $1,57\text{ cm}^{-1}$, die bei der Geräteauflösung von $0,5\text{ cm}^{-1}$ an einem unverspannten Einkristall mit niedriger Versetzungsdichte gemessen wird. Die natürliche Ramanlinie sollte ein Lorentzprofil besitzen und aufgrund der experimentellen Verbeitung durch das Spektrometer eine Voigt-Profilform annehmen. Die Annahme eines Gaußprofils beeinflusst die Ergebnisse nur unwesentlich, erleichtert die quantitative Auswertung aber erheblich. Der zweite Beitrag $\Delta\omega_{\text{D}}$ resultiert aus den Gitterdehnungen, die zur Aufspaltung und zur Verbreiterung der Ramanlinie führen. Für diese wird typischerweise eine Gaußform angenommen. Die Messkurve ergibt sich formal als Faltung aus beiden Beiträgen. Für reine Gaußprofile (wie angenommen) lässt sich die Verbreiterung aufgrund der Versetzungen auf die folgende einfache Weise aus

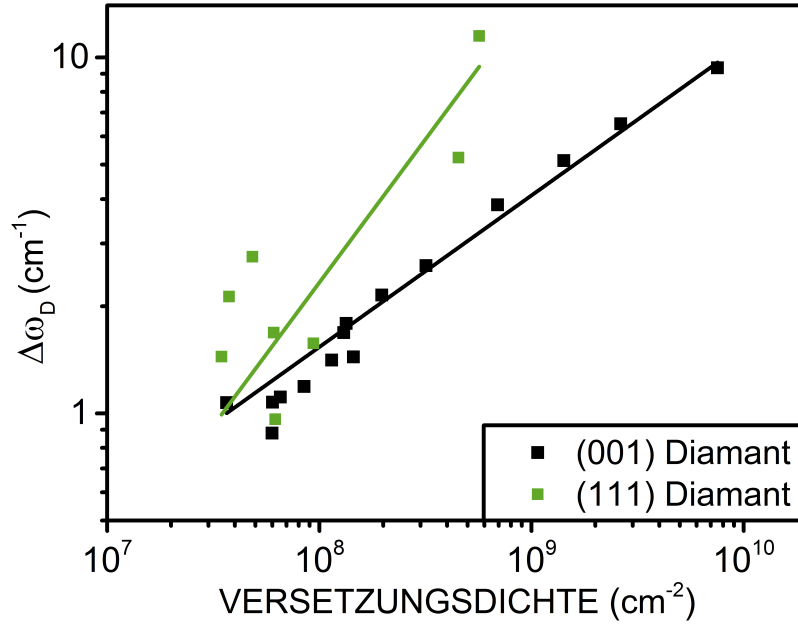


Abbildung 9.14: Gaußsche Verbreiterung der Ramanlinie aufgetragen über der Versetzungsdichte. Die Datenpunkte stammen von in [001]- bzw. [111] Richtung gewachsenen Diamantkristallen mit unterschiedlichen Schichtdicken. Die Werte für die Verbreiterung wurden wie im Text beschrieben aus den mittels Mikro-Ramanspektroskopie gemessenen Breiten der Ramanlinie bestimmt. Daten für (001) Diamant aus [Ste13a].

der gemessenen Linienbreite $\Delta\omega_{\text{gem}}$ berechnen:

$$\Delta\omega_{\text{D}} = \sqrt{\Delta\omega_{\text{gem}}^2 - \Delta\omega_{\text{int}}^2} \quad (9.1)$$

Die Abhängigkeit von $\Delta\omega_{\text{D}}$ von der Versetzungsdichte ist in Abbildung 9.14 aufgetragen. Die Messdaten streuen dabei deutlich um die Fitgerade, deren Steigung in doppeltlogarithmischer Auftragung ca. 0,8 beträgt. Zum direkten Vergleich der beiden Wachstumsorientierungen sind zusätzlich die von Stehl *et al.* für (001) Diamant bestimmten Werte dargestellt, für die die Messwerte sehr gut auf einer Fitgeraden mit einer Steigung von 0,5 liegen. Dieser Wert ließ für (001)-orientiertes Diamantwachstum darauf schließen, dass $\Delta\omega_{\text{D}}$ näherungsweise mit der Wurzel der Versetzungsdichte skaliert.

Aus der höheren Steigung für (111) Diamant folgt, dass hier insbesondere bei hohen Versetzungsdichten die Ramanlinienbreite deutlich größer ist als bei (001) Diamant. Hierfür gibt es zwei grundsätzlich unterschiedliche Erklärungsansätze. Zum einen ist die Streugeometrie in den beiden Fällen unterschiedlich, wobei sich nur schwer abschätzen lässt, inwieweit dies einen Einfluss auf die gemessene Linienbreite hat. Zum anderen befanden sich die (111)-orientierten Schichten noch auf dem Substrat, wodurch etwaige makroskopische Spannungen nicht relaxieren konnten. Ein rein makroskopischer Spannungszustand (ohne Mikrodehnungen) führt in der Röntgenbeugung zu keiner Verbreiterung der einzelnen Bragg-Reflexe, die zu seiner experimentellen Bestimmung

vermessen werden. Bei der Spannungsmessung mittels Ramanspektroskopie können dagegen bei jeder Messung bis zu drei Phononen einen Beitrag liefern. Lediglich im Fall von hydrostatischen Spannungen (oder einem spannungsfreien Zustand) liegt eine vollständige Entartung vor, d.h. alle drei Phononenfrequenzen sind identisch.

Für einen beliebigen allgemeinen Spannungszustand ist die Entartung dagegen vollständig aufgehoben, so dass alle drei Phononen unterschiedliche Frequenzen zeigen. Diese tragen abhängig von der Streugeometrie mit unterschiedlichen Intensitäten zum gemessenen Ramanspektrum bei. Dabei können die Frequenzunterschiede zwischen den Ramanlinien bei bis zu ca. 10 cm^{-1} liegen (siehe Probe F in Kapitel 5.4). Da die hier betrachteten Schichten Dicken im Bereich einiger 10-100 μm aufweisen und bei Bedingungen hergestellt wurden, die nominell den Aufbau von intrinsischen Spannungen verhindern sollten, ist davon auszugehen, dass die Frequenzunterschiede der drei Ramanlinien hier deutlich geringer sind als bei Probe F. Dennoch kommt es durch den Makrospannungszustand zu einer Aufspaltung in mehrere Ramanlinien, die einen schwer zu quantifizierenden Einfluss auf die Verbreiterung der gemessenen Ramanlinie hat. Diese wird somit nicht mehr alleine durch die Mikrodehnungen der Versetzungen bestimmt, sondern auch stark durch den Makrospannungszustand beeinflusst. Um den reinen Mikrospannungsbeitrag der Versetzungen auf die Linienbreite für (111)-orientierten Diamant zu bestimmen, müssten die Schichten (wie bei den (001) Vergleichsproben) vor der Messung ebenfalls vom Substrat gelöst werden.

Die Versetzungsdichte ist von zentraler Bedeutung für den Aufbau von intrinsischen Spannungen in den heteroepitaktischen Diamantschichten (siehe Kapitel 2.3 und 7). Durch die Kenntnis der bei Schichtdicken im Bereich von 3 μm vorliegenden Versetzungsdichte ist es möglich, die Plausibilität des vorgeschlagenen Mechanismus, d.h. Aufbau von Spannungen durch effektives Klettern von Versetzungen, zu überprüfen. Nach Romanov und Speck kann der Mittelwert der isotropen biaxialen Dehnung ε_{11} , die in einer Schicht der Dicke d durch die Neigung der Versetzungen verursacht wird über

$$\varepsilon_{11} = \frac{1}{4} \cdot |\vec{b}| \cdot \rho_V \cdot d \cdot \tan \alpha \quad (9.2)$$

berechnet werden [Rom03]. Bei dieser Betrachtung wird das Vorzeichen von ε_{11} (Kompression oder Dehnung) nicht berücksichtigt. Der Faktor $\frac{1}{4}$ setzt sich aus zwei Faktoren $\frac{1}{2}$ zusammen. Diese resultieren aus der Annahme einer isotropen biaxialen Dehnung, sowie aus der Mittelung der Dehnung über die Schichtdicke. Des weiteren ist $|\vec{b}|$ die Projektion des Burgersvektors \vec{b} auf die Grenzfläche, ρ_V die Versetzungsdichte und α der Neigungswinkel der Versetzungslinie. Für die Abschätzung des aus ε_{11} resultierenden Spannungswerts σ_{11} wurde aufgrund der Messdaten in Abbildung 9.3 $\rho_V = 6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ für $d = 3 \mu\text{m}$ angenommen.

Da im Modell des effektiven Versetzungskletterns nur Stufenversetzungen zum Aufbau von intrinsischen Spannungen beitragen, muss die Gesamtzahl der Versetzungen

entsprechend gewichtet werden. In Diamant haben perfekte Versetzungen einen Burgersvektor vom Typ $\vec{b} = a/2 \langle 110 \rangle$, wobei a die Gitterkonstante von Diamant ist. Beim Wachstum in $[111]$ Richtung sind Versetzungen mit Burgersvektoren \vec{b} entlang $[\bar{1}10]$, $[10\bar{1}]$ bzw. $[0\bar{1}1]$ reine Stufenversetzungen, für die $|\vec{b}|$ eine Länge von 2,52 Å hat. Versetzungen mit \vec{b} entlang $[110]$, $[101]$ bzw. $[011]$ sind dagegen Mischtypversetzungen, die einen Schrauben- und einen Stufenanteil aufweisen. Der Stufenanteil dieser Versetzungen kann aus dem Winkel von 35,26° zwischen dem Burgersvektor und der $[111]$ Wachstumsrichtung berechnet werden, woraus eine projizierte Länge von 1,45 Å resultiert. Nimmt man an, dass alle Burgersvektoren mit gleicher Häufigkeit auftreten, so ergibt sich für sie eine mittlere projizierte Länge von 2 Å. Für die Neigung der Versetzungslinien gegen die $[111]$ Richtung wurde ein Winkel α von 18° aus der in Abbildung 7.6 gezeigten cross-section TEM Aufnahme der on-axis Schicht J_{top} ermittelt.

Über den resultierenden Wert für ε_{11} kann auf die in Kapitel 2.4.1 beschriebene Weise der zu erwartende Spannungswert berechnet werden. Unter Verwendung der genannten Zahlen ergibt sich für $|\sigma_{11}|$ ein Wert von 3,6 GPa. Der über Röntgenbeugung bestimmte Spannungswert der 3 µm dicken Referenzprobe zur Schicht J_{top} weist für beide Spannungskomponenten einen gemittelten Wert von -2,6 GPa auf (siehe Tabelle 7.1). Berücksichtigt man weiterhin noch, dass Versetzungen bei ihrer Neigung auch Gleitprozesse durchführen können, die keinen Spannungsbeitrag liefern, so ist die Übereinstimmung zwischen der Abschätzung und den Messung als außergewöhnlich gut zu werten.

Auf Grundlage des in Abbildung 9.3 gezeigten Verlaufs der Versetzungsdichte wurde im Rahmen dieser Arbeit ein weiterer Versuch unternommen, dicke Proben in vertretbaren Prozesszeiten herzustellen. Der dabei verfolgte Ansatz bestand darin, zunächst bei Bedingungen, die den Aufbau von intrinsischen Spannungen vermeiden ca. 100 µm dicke Diamantschichten herzustellen. Dadurch sollte die Versetzungsdichte auf der Probenoberfläche und damit die Anfälligkeit des Wachstums für den Spannungsaufbau deutlich reduziert sein. In einem anschließenden Depositionsschritt wurde bei erhöhter Temperatur und Methankonzentration eine weitere Schicht mit deutlich größerer Wachstumsrate abgeschieden. Allerdings war offensichtlich die Versetzungsdichte noch nicht weit genug reduziert, so dass auch hier hohe intrinsische Spannungen aufgebaut wurden. Diese führten bereits nach Prozesszeiten von wenigen Stunden zur Ausbildung von Rissen, so dass auch dieser Ansatz keine zielführende Option für die Herstellung dicker Schichten darstellt.

Die Ausbildung von Zwillingen wurde für (111)-orientierte Diamantschichten in Abhängigkeit von den Prozessparametern und den OA Eigenschaften durch die separate Variation der einzelnen Größen untersucht. Dabei wurde für eine Erhöhung der Methankonzentration (siehe Abbildung 9.7) bzw. des Stickstoffgehalts (siehe Abbildung 9.12), sowie für eine Reduzierung der Depositionstemperatur (siehe Abbildung 9.9)

ein verstärktes Auftreten von Zwillingen beobachtet.

In der Literatur wird zur theoretischen Beschreibung des Mechanismus der Verzwillingung häufig das α -Parameter Modell verwendet. Obwohl dieses einfache, rein geometrische Modell wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben insbesondere beim Wachstum von einkristallinem Diamant auf OA Substraten nur eine einfachste Näherung darstellt, können die phänomenologischen Ergebnisse dieser Arbeit mit den in der Literatur beschriebenen Abhängigkeiten verglichen werden.

Das Modell erklärt das Auftreten und Überleben von Zwillingen mit Wachstumsbedingungen, bei denen der α -Parameter zu weit von dem für die jeweilige Textur optimalen Bereich entfernt ist. Dabei verursachen die Erhöhung des Methangehalts, die Reduzierung der Temperatur bzw. die Zugabe von Stickstoff zum Prozessgas jeweils eine Erhöhung der Werte des α -Parameters. Somit entfernt er sich vom Idealwert für (111)-orientiertes Diamantwachstum (nahe 1) und nähert sich dem für (001)-orientiertes Wachstum (nahe 3) an.

Grundlage für die Verzwillingung auf {111} Oberflächen ist die sehr geringe Energiedifferenz zwischen der in Abbildung 2.14 (6) bzw. (7) dargestellten normalen Stapelfolge bzw. einem Stapelfehler [But08]. Dementsprechend sollte im Rahmen dieses Modells eine Wachstumsspezies auf der (111) Oberfläche mit einer Wahrscheinlichkeit von jeweils ca. 50 % epitaktisch oder als Zwilling eingebaut werden. Im Gegensatz zu diesen Vorhersagen wurden sowohl OA Schichten (siehe Polfigur in Abbildung 9.6 (a)) als auch on-axis Schichten (siehe Polfigur in Abbildung 9.11) hergestellt, für die keine Zwillinge beobachtet wurden. Insbesondere das Fehlen von Kontaktzwillingen ist dabei bemerkenswert, da diese nach Wild *et al.* auch für niedrige α -Parameter stabil sein sollten [Wil94].

Das Wachstum auf OA Substraten ist ein Konzept, das bei (001) Diamant bereits erfolgreich zur Unterdrückung nichtepitaktischer Kristallite verwendet wird [Bau06b]. Für (111) Diamant könnte es ebenfalls helfen, die epitaktische Texturkomponente gegenüber Kontaktzwillingen zu stabilisieren. Einen ersten Hinweis auf die Tauglichkeit dieses Ansatzes liefert die Beobachtung, dass im Rahmen dieser Arbeit bei keiner der OA Schichten Kontaktzwillinge nachgewiesen werden konnten. Allerdings ist festzuhalten, dass die wenigen on-axis Schichten, die hergestellt wurden auch keine nennenswerten Signale lieferten, die Kontaktzwillingen zuzuordnen wären.

Durchdringungszwillinge sollten durch OA Wachstum ebenfalls unterdrückt werden. Dabei zeigt sich allerdings, dass deren Auftreten durch zu hohe OA Winkel gefördert wird. Wie in Abbildung 9.13 zu sehen kann dies sogar dazu führen, dass sich ein einzelner der drei Durchdringungszwillinge durchsetzt und nach und nach die epitaktische Texturkomponente komplett überwächst und am Ende als einzige Texturkomponente übrig bleibt.

Die Nukleation und das Überleben von Durchdringungszwillingen kann nach Schreck

et al. bei zu hohem α -Parameter geometrisch erklärt werden. So liegt bei on-axis Material für jeden dieser Zwillinge eine seiner $\langle 001 \rangle$ Achsen um $15,8^\circ$ verkippt zur Oberflächennormalen. Bei (001)-Wachstumsbedingungen (α nahe 3) ist somit das Wachstum auf diesen $\{001\}$ Flächen begünstigt, was zur Dominanz der Zwillinge beim Prozess der evolutionären Selektion führt [Sch96].

Durch die Verwendung von OA Substraten werden die drei bei einem nominellen Polarwinkel von $70,5^\circ$ liegenden $\{111\}$ Ebenen zusammen mit dem restlichen Kristallgitter verkippt. Für die in Abbildung 9.6 gezeigte OA Orientierung resultiert aus geometrischen Überlegungen, dass hierbei der Polarwinkel der entgegen der projizierten OA Richtung liegenden $(11\bar{1})$ Ebene um den vollen OA Winkel vergrößert wird. Die Polarwinkel der $(1\bar{1}1)$ und $(\bar{1}11)$ Ebenen werden dagegen jeweils um etwa den halben OA Winkel verkleinert. In gleicher Weise wird die $\{001\}$ Ebene, die zur jeweiligen $\{111\}$ Fläche des Durchdringungszwillings gehört und um $15,8^\circ$ gegen die Oberfläche geneigt ist, zusätzlich verkippt. Ihre Lage ist für den durch Rotation um die $[1\bar{1}1]$ Achse entstehenden Zwilling in der rechten Polfigur in Abbildung 9.6 durch einen roten Kreis markiert. Aus dem OA Winkel von 2° ergibt sich bei diesen Substraten somit, dass diese $\{001\}$ Ebenen für die $(1\bar{1}1)$ und $(\bar{1}11)$ Zwillingsebenen nur noch um ca. $14,8^\circ$ verkippt sind. Der Winkel der zur $(11\bar{1})$ Zwillingsebene gehörenden $\{001\}$ Ebene beträgt dagegen ca. $17,8^\circ$. Alle drei Durchdringungszwillinge sind hier mit deutlicher Intensität zu sehen.

Für eine OA Verkippfung der Diamantoberfläche in Richtung $[110]$ (Abbildung 9.8) liegt die $(11\bar{1})$ Ebene entlang der projizierten OA Richtung und wird dementsprechend genauso wie die zum Zwilling gehörende $\{001\}$ Ebene mit der geringsten Neigung relativ zur Oberfläche um den vollen OA Winkel in Richtung der Oberflächennormalen verkippt. Dadurch reduziert sich der Polarwinkel dieser $\{001\}$ Ebene auf ca. $12,5^\circ$. Die $(1\bar{1}1)$ und die $(\bar{1}11)$ Ebene werden hier dagegen um ca. die Hälfte des OA Winkels von der Oberflächennormalen weg geneigt, wodurch die entsprechenden $\{001\}$ Ebenen einen Polarwinkel von ca. $17,5^\circ$ aufweisen. Im Gegensatz zur Probe mit OA Verkippfung in Richtung $[112]$ wächst hier allerdings nur der zur $(11\bar{1})$ Ebene gehörende Durchdringungszwilling, dessen Reflexe zusammen mit der Ebene der Verzwillingung in der Polfigur markiert sind. Eine schlüssige Erklärung für dieses Verhalten liefert die Annahme, dass die Zwillingsvariante mit der am geringsten gegen die Oberfläche geneigten $\{001\}$ Ebene ($12,5^\circ$) unter (001) Wachstumsbedingungen sukzessive alle anderen Zwillingsvarianten gemäß dem Prinzip der evolutionären Selektion überwächst.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für die Ausbildung von Zwillingen ausgeprägte Abhängigkeiten von den Prozess- und OA Bedingungen gefunden wurden. So führen die Reduzierung der Temperatur, die Erhöhung der Methankonzentration und die Zugabe von Stickstoff zu einer Erhöhung des α -Parameters, die jeweils mit einem verstärkten Auftreten von Durchdringungszwillingen korreliert werden konnte. Dies konnte durch (001)-orientiertes Wachstum auf der nur leicht gegen die (111)

Oberfläche verkippten $\{001\}$ Ebene des jeweiligen Zwillings erklärt werden. Das Fehlen von Kontaktzwillingen, das sowohl für on-axis als auch für OA Proben beobachtet wurde, steht dagegen in deutlichem Kontrast zu den Ergebnissen aus der Literatur. Dort wird beschrieben, dass die Ausbildung von Durchdringungszwillingen durch die präzise Wahl der Prozessparameter verhindert werden kann, während Kontaktzwillinge unabhängig vom Wert des α -Parameters stabil sein sollten.

Ein deutlicher Unterschied zwischen (111)- und (001)-orientiertem Diamant zeigt sich beim Einfluss des OA Winkels, der für (001) Diamant die Ausbildung von nichtepitaktischen Kristalliten verhindert, während er bei (111) Diamant zu deren Auftreten beitragen kann. Dementsprechend hat sich eines der eingangs der Arbeit angegebenen zentralen Argumente für die Verwendung von OA Substraten (Vermeidung der Ausbildung von Zwillingen für (111)-orientierten Diamant) als nur bedingt zutreffend erwiesen. Aufgrund der systematischen Variation der Spannungszustände, die sich bei Verwendung von OA Substraten einstellt, der höheren Reproduzierbarkeit, dem schnelleren Wachstum und einem Parameterfenster, das sich zu höheren Depositionstemperaturen erstreckt ist der Einsatz von OA Substraten gegenüber dem von on-axis Substraten letztendlich dennoch zu bevorzugen (siehe Kapitel 5.2).

Neutronendiffraktionsexperimente

Durch die im Laufe dieser Untersuchungen gesammelten Erkenntnisse konnte die gezielte Herstellung von (111)-orientierten Diamantschichten mit Dicken von deutlich über 100 μm und Mosaikbreiten im Bereich von $0,2^\circ$ - $0,4^\circ$ erreicht werden. Wie bereits in Kapitel 2.1.3 dargestellt, weist Diamant im Wellenlängenbereich um 0,1 nm die höchste theoretische Neutronenreflektivität aller bekannten Materialien auf. Aus diesem Grund sollte im Zuge dieser Arbeit anhand dicker Schichten die Realisierbarkeit eines aus (111)-orientierten Diamantmosaikkrystallen bestehenden Neutronenmonochromators untersucht werden.

Das Ziel bestand zunächst darin, eine breite empirische Datenbasis bezüglich der erreichbaren Mosaikbreiten, der lateralen Dimensionen sowie der Dicke der (111)-orientierten Diamantschichten zu schaffen. Auf deren Grundlage sollte anschließend über den Bau eines Prototyps entschieden werden. Erste Arbeiten an einem solchen Monochromator waren im Rahmen dieses Projektes nur im Falle eines idealen Fortschrittsverlaufs geplant. Die notwendigen Planungen und Untersuchungen wurden im Zuge einer Kooperation mit dem Institut-Laue-Langevin (ILL) in Grenoble und der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) in München durchgeführt.

Zentrale Anforderungen an die Mosaikkristalle waren eine homogene Mosaikbreite im Bereich von $0,2^\circ$ - $0,4^\circ$ und eine Neutronenreflektivität, die für Neutronen mit Wellenlängen von ca. 0,2 nm mit der des gegenwärtig am ILL verwendeten HOPG Monochromators vergleichbar ist oder diese übertrifft. Speziell für letzteres sind laut den in Abbildung 2.7 dargestellten theoretischen Betrachtungen Schichtdicken im Bereich von 1,6 nm unabdingbar. Diese konnten allerdings im Zuge der vorliegenden Arbeit für Diamantproben, die in [111] Richtung gewachsen wurden, nicht erreicht werden.

Aus diesem Grund war geplant, einzelne Kristalle am ILL über eine dort entwickelte Technik mit präziser gegenseitiger Ausrichtung übereinander zu stapeln. Bei dieser

Methode ist es durch leichte Verkipfung der einzelnen Elemente untereinander zusätzlich möglich, Kristalle mit zu kleinem Tilt derart anzuordnen, dass die resultierende Mosaikbreite für den Stapel im gewünschten Bereich von $0,3^\circ$ liegt. Diese Stapeltechnik wurde bereits beim Bau eines aus (001)-orientierten Diamantmosaikkrystallen bestehenden Monochromators erfolgreich eingesetzt [Cou14] und sollte auch hier verwendet werden, um Stapel aus jeweils zwei bis drei Einzelkrystallen herzustellen. Auf diese Weise sollte ein Monochromator mit lateralen Dimensionen von $3 \times 7 \text{ cm}^2$ realisiert werden.

Um das Potential der hergestellten (111)-orientierten Diamantmosaikkrystalle analysieren zu können, wurden am Neutronenstrahl des ILL Beugungsexperimente an einigen dicken Schichten durchgeführt. Dabei wurde zum einen die Mosaikbreite $\Delta\omega_{\text{Neutronen}}$ der Schichten bestimmt und diese mit den über Röntgenbeugung ermittelten Mosaikbreiten $\Delta\omega_{\text{XRD}}$ der Kristalle verglichen. Zum anderen wurden ihre Absolutreflektivitäten \tilde{r}_p gemessen und anschließend mit Hilfe der theoretischen maximalen Peakreflektivität r_p , die für die jeweilige Schichtdicke und Halbwertsbreite berechnet wurden, verglichen.

Zu diesem Zweck wurde, wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, zunächst am ILL Messaufbau T13C der Strahldurchmesser durch den Einsatz von Blenden verringert und anschließend für diese Einstellung die Primärstrahlintensität I_0 bestimmt. Anschließend wurden von vier verschiedenen Proben mit unterschiedlichen Dicken zwischen $72 \text{ }\mu\text{m}$ und $330 \text{ }\mu\text{m}$ Rockingkurven aufgenommen, die nach dem Abzug des Untergrunds auf I_0 normiert wurden.

Die resultierenden Reflektionskurven sind für die vier Schichten in Abbildung 10.1 aufgetragen. Deren in Tabelle 10.1 aufgelisteten Neutronenhalbwertsbreiten wurden jeweils aus dem in orange dargestellten Gaußfit der Messung bestimmt, der für alle Proben die gemessene Peakform gut beschreibt. Dabei zeigt sich, dass die Halbwertsbreiten für alle betrachteten Schichten nur geringe Abweichungen zu den Werten aus den Röntgenbeugungsexperimenten aufweisen. Diese können dadurch entstehen, dass Neutronen eine deutlich höhere Eindringtiefe in Diamant besitzen, wodurch Beugung im Bereich der gesamten Probendicke stattfindet.

Für die ebenfalls in Tabelle 10.1 zusammengefassten gemessenen Peakreflektivitäten \tilde{r}_p zeigt sich, dass ein Maximalwert von $19,4\%$ nicht überschritten werden konnte. Der Vergleich mit den über Gleichung (2.2) theoretisch berechneten Werten r_p ergibt darüber hinaus, dass lediglich die beiden Schichten mit den kleinsten Dicken von $72 \text{ }\mu\text{m}$ und $160 \text{ }\mu\text{m}$ mehr als 50% ihres theoretischen Maximalwerts erreichen.

Ein möglicher Grund für diese niedrigen Reflektivitäten könnten Verbiegungen des Kristalls sein. Durch diese weist er makroskopisch eine größere Breite der Rockingkurve auf, während lokal eine geringere Mosaikbreite vorliegt. Hierdurch tritt eine deutlich stärkere Sekundärextinktion auf, als die Breite der Rockingkurve nahelegt. Außerdem kann ein verbogener Kristall einen fokussierenden oder defokussierenden Effekt auf

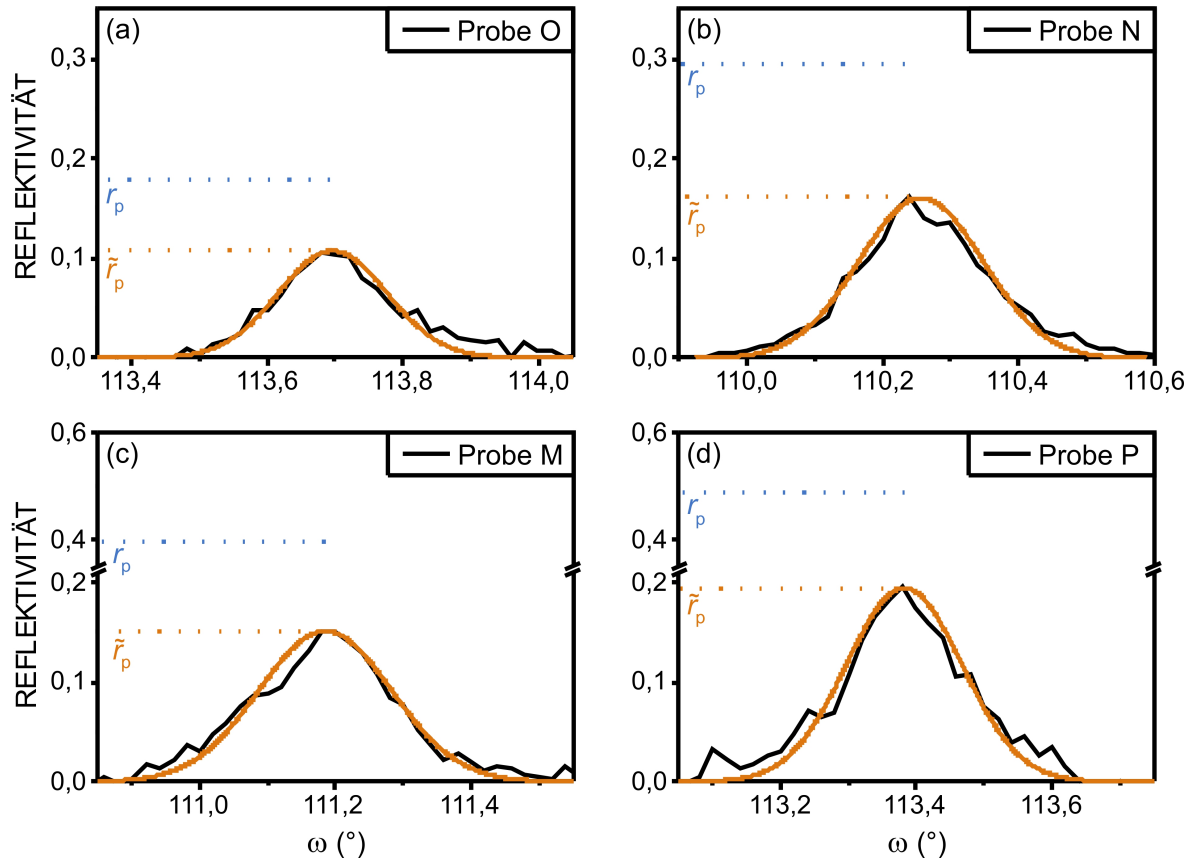


Abbildung 10.1: Neutronen Rockingkurven ($\lambda_{\text{Neutronen}} = 1,705 \text{ \AA}$) des (111) Bragg-Reflexes für (111)-orientierte Diamantschichten mit Dicken von (a) 72 μm , (b) 160 μm , (c) 250 μm und (d) 330 μm . Die Messungen sind auf die Intensität I_0 des Primärstrahls mit Strahlquerschnitt von (a) und (d) $1 \times 2 \text{ mm}^2$ bzw. (b) und (c) $2 \times 2 \text{ mm}^2$ normiert. Die orangen Kurven stellen jeweils einen Gaußfit an die Messpunkte dar.

den Neutronenstrahl haben, der seine Qualität als Monochromatormaterial deutlich reduziert.

Die Verbiegung entsteht dabei zum einen durch den Temperaturgradienten, der während des CVD Prozesses in dem verwendeten Mehrschichtsystem herrscht und zum anderen durch plastische Verformungen des Siliziumsubstrats. Da (111) Diamant bei deutlich tieferen Temperaturen abgeschieden wird als (001)-orientierter, sollten sich beide Beiträge zur Verbiegung der Diamantschichten hier weniger stark auswirken. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Röntgenanalysen sind für die hier untersuchten Kristalle in Teil A.6 des Anhangs zu finden.

Insbesondere aufgrund der niedrigen Peakreflektivitäten sind für die Herstellung eines effizienten Monochromators sowohl eine höhere Kristallqualität und -fläche als auch größere Schichtdicken notwendig. Da speziell letztere aufgrund der geringen Depositionsraten für das (111)-orientierte Diamantwachstum nur schwer zu erreichen sind, wurde parallel zu diesem noch der Ansatz gewählt, aus (001) gewachsenen Diamantproben

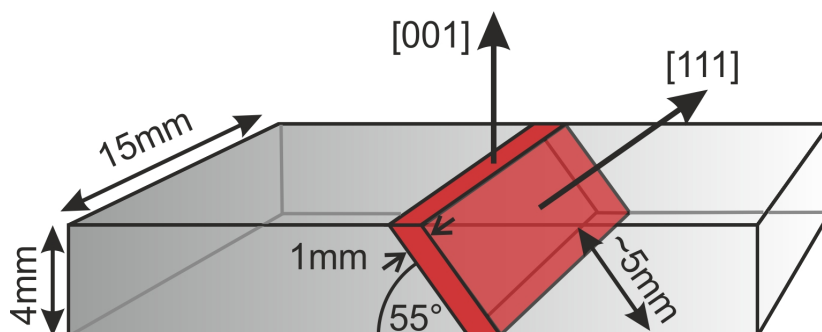


Abbildung 10.2: Schematische Darstellung der Präparation einer 1 mm dicken (111)-orientierten Diamantschicht durch Herausschneiden aus einer ca. 4 mm dicken, auf der (001) Fläche gewachsenen Diamantschicht.

(111)-orientierte Plättchen herauszuschneiden. Hierfür wurde eine ca. 4 mm dicke (001) Diamantschicht abgeschieden, aus der unter einem Winkel von ca. 55° ein Plättchen mit (111) Orientierung herausgeschnitten werden kann (siehe Abbildung 10.2). Für die praktische Realisierung eines Monochromatorkristalls können dabei realistischerweise Dimensionen von $15 \cdot 5 \cdot 1 \text{ mm}^3$ für Länge Breite und Dicke erreicht werden, wobei speziell letztere durch die Erhöhung der Schichtdicke des (001)-orientierten Kristalls noch weiter vergrößert werden könnte.

Die Ergebnisse der ebenfalls bei einem verkleinerten Strahlquerschnitt von $2 \times 2 \text{ mm}^2$ durchgeführten Neutronenbeugungsmessung sind für die auf diese Art präparierte Probe Q in Abbildung 10.3 (a) dargestellt. Auch hier wurde von den Messungen zunächst der Untergrund abgezogen und die resultierenden Kurven anschließend auf I_0 normiert. Der durchgeführte Gaußfit beschreibt dabei ebenfalls sehr gut die gemessene Peakform. Die aus ihm bestimmte Halbwertsbreite zeigt mit einem Wert von $0,13^\circ$ nur eine geringe Abweichung von $0,03^\circ$ zum Wert aus der Röntgenbeugung. Die absolute Neutronenreflektivität \tilde{r}_p dieser Schicht liefert einen deutlich erhöhten Wert von 59 %, der bereits 72,5 % des theoretisch berechneten Maximums beträgt (siehe Tabelle 10.1).

Zur weiteren Verdeutlichung des Potentials der auf diese Art präparierten Diamantproben wurde eine einfache Simulation eines Stapels (Probe QQ) durchgeführt, der aus zwei zur Probe Q identischen Einzelkristallen besteht. Für die beiden wurde angenommen, dass sie mit einem relativen Neigungswinkel der (111) Flächen von $0,1^\circ$ zueinander gestapelt wurden. Dementsprechend wurde in Abbildung 10.3 (b) die in Teil (a) dargestellte normierte Messung der Probe Q doppelt aufgetragen, wobei die beiden Spektren einen Abstand von $0,1^\circ$ zueinander haben. Das linke der beiden Einzelspektren gehört dabei zum im Stapel oben liegenden Kristall, das rechte zum unteren. Bei der Addition zum Gesamtspektrum wurde berücksichtigt, dass Neutronen, die bereits am oberen Kristall reflektiert worden waren, für eine Reflektion am unteren Kristall nicht mehr zur Verfügung standen. Die hieraus resultierende simulierte Kurve

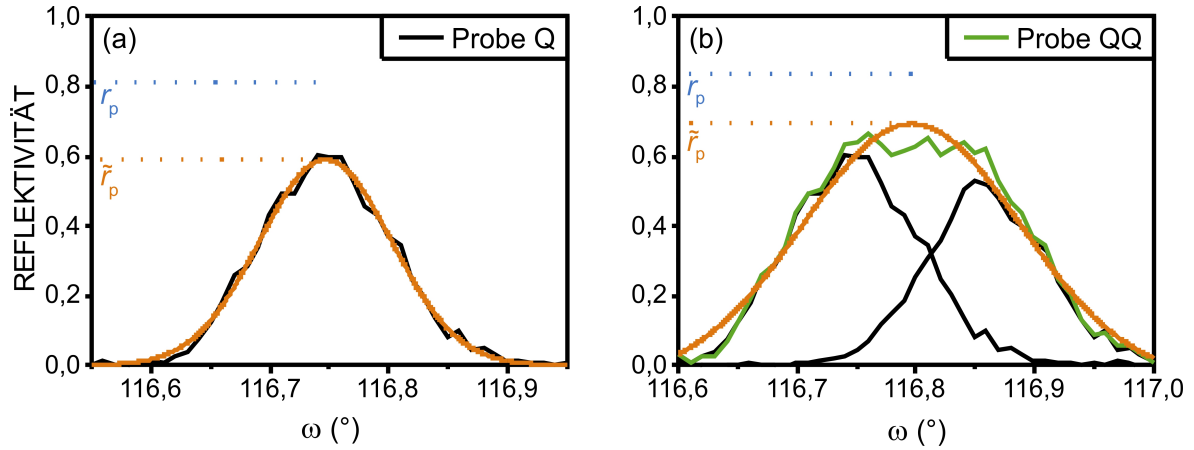


Abbildung 10.3: (a) Neutronenreflektivitätsmessung ($\lambda_{\text{Neutronen}} = 1,705 \text{ \AA}$) für eine 1 mm dicke (111)-orientierte Diamantschicht (Probe Q). (b) Simulation der Absolutreflektivität eines Stapels bestehend aus zwei 1 mm dicken Diamantkristallen, für die bei der Stapelung eine relative Orientierung von $0,1^\circ$ zueinander angenommen wurde. Die grüne Kurve stellt die simulierte Reflektivitätskurve dar, während die orange Kurve den Gaußfit der Messkurve zeigt. Beide Messungen wurden auf die Intensität I_0 des Primärstrahls mit Strahlquerschnitt von $2 \times 2 \text{ mm}^2$ normiert.

ist in der Abbildung in grün aufgetragen, während der dazugehörige Gaußfit in orange dargestellt ist.

Wie in Tabelle 10.1 aufgelistet, würde diese auf sehr einfache Art simulierte Anordnung eine Reflektivität \tilde{r}_p von 69,3 % liefern. Diese liegt deutlich über den Werten, die für die vier in [111] Richtung gewachsenen Proben erreicht wurden und beträgt bereits 82,9 % der theoretischen Maximalreflektivität r_p . Darüber hinaus übersteigt sie bei weitem die Reflektivität des gegenwärtig am ILL eingesetzten HOPG Monochromators vom Typ Panasonic PGX4, die 49,6 % beträgt (siehe Abbildung 10.4). Aus diesem Ergebnis kann erneut die Überlegenheit von Diamant als Neutronenmonochromatormaterial in dem hier verwendeten Wellenlängenbereich von $1,7 \text{ \AA}$ abgeleitet werden. Allerdings weisen die direkt in (111) Orientierung gewachsenen Diamantproben im Vergleich zu den aus (001)-orientiertem Material gewonnenen Plättchen sowohl größere Abweichungen von den theoretisch möglichen Peakreflektivitäten als auch eine mangelnde Wirtschaftlichkeit beim Wachstumsprozess auf. Dementsprechend ist für die Herstellung von Kristallen für einen (111)-orientierten Monochromator das Herausschneiden entsprechender Plättchen aus (001)-gewachsenem Diamant deutlich zielführender.

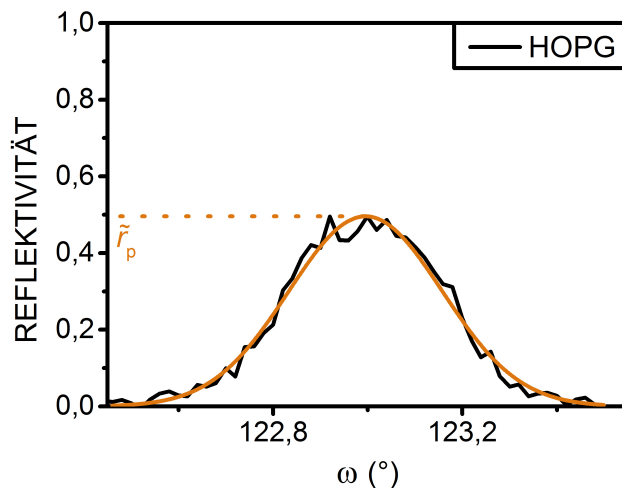


Abbildung 10.4: Neutronenreflektivitätsmessung ($\lambda_{\text{Neutronen}} = 1,705 \text{ \AA}$) für den gegenwärtig am ILL verwendeten HOPG Monochromator. Die Messung wurde auf die Intensität I_0 des Primärstrahls mit Strahlquerschnitt von $2 \times 2 \text{ mm}^2$ normiert. Die orange Kurve zeigt den Gaußfit der Messkurve.

Probe	Schichtdicke (μm)	$\Delta\omega_{\text{XRD}} / \Delta\omega_{\text{Neutronen}}$ ($^\circ$)	\tilde{r}_p (%)	r_p (%)	\tilde{r}_p/r_p (%)
O	72	0,21 / 0,19	10,7	17,9	53,6
N	160	0,18 / 0,22	16,1	29,5	54,6
M	250	0,13 / 0,23	15,1	39,6	38,1
P	330	0,20 / 0,20	19,4	48,7	39,8
Q	1000	0,10 / 0,13	59,0	81,4	72,5
QQ	2000	- / 0,22	69,3	83,6	82,9
HOPG	-	- / 0,38	49,6	-	-

Tabelle 10.1: Zusammenfassung der Ergebnisse von Neutronenreflektionsmessungen an einem Satz heteroepitaktischer Diamantproben. $\Delta\omega_{\text{XRD}}$ bzw. $\Delta\omega_{\text{Neutronen}}$ geben die Halbwertsbreiten der mittels Röntgen- bzw. Neutronenbeugung aufgenommenen Rockingkurven an. Die gemessene Neutronenreflektivität \tilde{r}_p wurde aus der Rockingkurve bestimmt, während die Peakreflektivität r_p nach Gleichung (2.2) berechnet wurde.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden (111)-orientierte Diamantschichten über Mikrowellenplasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung heteroepitaktisch auf dem Schichtsystem Ir/YSZ/Si hergestellt und anschließend charakterisiert. Die durchgeführten Untersuchungen umfassten Analysen zur Ausbildung intrinsischer Spannungen und zur Erklärung der zugrundeliegenden Mechanismen sowie zur Entwicklung von Defektstrukturen, Oberflächenmorphologien und der Textur der Diamantschichten als Funktion der Schichtdicke. Dabei konnten erstmalig rissfreie, heteroepitaktische (111)-orientierte Kristalle mit Dicken von mehreren 100 μm hergestellt werden. Für das Wachstum in [111] Richtung wurden neben on-axis Substraten auch solche mit unterschiedlichen off-axis Winkeln in Verkipprichtungen $[110]$, $[112]$ und $[\bar{1}\bar{1}0]$ verwendet.

Für die geplante Synthese dicker Schichten war zunächst das Auffinden von Prozessbedingungen, die die Ausbildung von intrinsischen Spannungen verhindern von besonderer kritischer Bedeutung. Dazu wurden umfangreiche Parameterstudien durchgeführt, bei denen für hunderte von Schichten der komplette Spannungstensor mittels Röntgendiffraktionsmessungen ermittelt wurde. Die intrinsischen Spannungen zeigten als gemeinsamen Trend eine lineare Variation von Druckspannungen bei niedriger Depositionstemperatur zu Zugspannungen bei hoher Depositionstemperatur. Darüber hinaus verursachte das Wachstum auf Vizinalflächen in der Regel die Ausbildung biaxialer, anisotroper Spannungszustände, die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig beobachtet wurden. Die auftretenden Anisotropien wurden mit steigendem OA Winkel größer und erreichten Werte von mehreren GPa. Insbesondere bei hohen Methankonzentrationen in der Prozessgas Mischung wurden keine Parameter gefunden, bei denen die Anisotropie vermieden und spannungsfreies Wachstum, wie es für die Realisierung dicker Schichten benötigt wird, erzielt werden konnte.

Die Hauptachsen der zur Beschreibung der Spannungszustände verwendeten Tensoren

zeigten für alle (111) Vizinalflächen eine charakteristische Orientierung in und senkrecht zur makroskopischen step-flow Richtung. Eine azimuthale Variation der off-axis Richtung um 60° verursachte dabei jeweils eine Invertierung des Vorzeichens der Anisotropie. Aus dieser Beobachtung wurde die Idee abgeleitet, Substrate mit einer OA Verkippung in Richtung $[1\bar{1}0]$ zu verwenden. Diese liegt azimuthal mittig zwischen den beiden standardmäßig verwendeten OA Verkippungen in Richtung $[110]$ bzw. $[112]$. Die Experimente zeigten allerdings, dass durch diesen Ansatz die Ausbildung anisotroper Spannungszustände nicht generell verhindert werden kann.

In weiteren Untersuchungen wurde speziell auf Vizinalflächen eine hohe Sensitivität der intrinsischen Spannungen auf die verwendete Methankonzentration festgestellt. So konnte beim Wachstum mit einer reduzierten Methankonzentration zwischen 2 % und 2,5 % ein Verschwinden der Spannungsanisotropie nachgewiesen werden. Dadurch war es bei präziser Wahl der Prozessparameter möglich, die Ausbildung von intrinsischen Spannungen komplett zu vermeiden. In der Folge konnten erstmals heteroepitaktische (111)-orientierte Diamantschichten mit Dicken von mehreren 100 μm gewachsen werden.

Aufgrund der bei spannungsfreien Bedingungen maximal erreichten Wachstumsrate von ca. 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ waren für die Abscheidung solcher Schichten allerdings stets Prozesszeiten von vielen Tagen notwendig, was deren routinemäßige Herstellung erschwerte. Versuche, das Wachstum durch die Zugabe von Stickstoff oder höherem Methangehalt zum Prozessgas zu beschleunigen, führten einerseits zu deutlich erhöhten intrinsischen Spannungen in der Schicht und andererseits zur Ausbildung starker Verzwilligung. Aus diesem Grund mussten diese Ansätze verworfen werden.

Für die Spannungsanalyse wurde im Rahmen dieser Arbeit neben der standardmäßig verwendeten Röntgenbeugung auch hochaufgelöste Ramanspektroskopie eingesetzt. Ausgangspunkt bildete dabei eine in der Literatur bereits beschriebene Technik zur quantitativen Bestimmung rotationssymmetrischer Spannungszustände. Mit Hilfe der dortigen Erkenntnisse konnten für biaxiale Spannungszustände die theoretischen Verschiebungen der zu den einzelnen Phononen gehörenden Ramanlinien berechnet werden. Grundlage für diese Analysemethode ist die Kenntnis der Orientierung der Tensorhauptachsen, die hier entlang $[11\bar{2}]$ und $[\bar{1}10]$ verlaufen. Durch die Erstellung einer umfangreichen Datenbank war es nun erstmals möglich, einen nicht rotationssymmetrischen Spannungszustand allein aus den Messergebnissen der hochaufgelösten Ramanspektroskopie mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

In Referenzexperimenten mit (001)-orientiertem Diamant wurde für die intrinsischen Spannungen ebenfalls eine, wenn auch deutlich schwächer ausgeprägte, Anisotropie festgestellt. Darüber hinaus wurde für eine Methankonzentration von 8 % eine Sättigung der intrinsischen Spannungen im Bereich des Spannungsnullpunkts nachgewiesen. Dieses Verhalten bildet eine wichtige technologische Grundlage für die stabile Synthese (001)-orientierter heteroepitaktischer Diamantschichten, da es mit einem breiten

Temperaturintervall verbunden ist, in dem nahezu spannungsfrei gewachsen werden kann. Die Zugabe von Stickstoff zum Prozessgas hatte in Konzentrationen von bis zu 200 ppm keinen messbaren Einfluss auf den Aufbau intrinsischer Spannungen.

Für das Auftreten von intrinsischen Spannungen wurde bereits im Rahmen der von Dr. Martin Fischer in der Augsburger Diamantgruppe erstellten Doktorarbeit ein Modell vorgeschlagen, das auf dem Prozess des „effektiven Versetzungskletterns“ basiert. Obwohl verschiedene experimentelle Beobachtungen die Plausibilität des Modells stützten, stand ein direkter experimenteller Nachweis für den Spannungsaufbau aufgrund einer veränderten Propagationsrichtung von Versetzungen noch aus. Dieser Nachweis konnte in der vorliegenden Arbeit erstmalig durch die Beobachtung einer direkten Korrelation zwischen der Neigung von Versetzungslinien und dem Aufbau intrinsischer Spannungen erbracht werden. Dies gelang durch die gezielte Synthese von Doppelschichten, bei denen eine abrupte Änderung der Abscheideparameter zu einem Sprung im Spannungsverhalten führte. Mehrere Querschnitts-TEM Proben, die eine direkte Abbildung der Grenzflächenregion ermöglichten, konnten erfolgreich herauspräpariert werden. Die Aufnahmen bestätigten eindrucksvoll die von den Modellen postulierte Änderung der Propagationsrichtung der Versetzungen zwischen unverspannter und verspannter Teilschicht.

Darüber hinaus wurde das Modell erweitert, um den Aufbau anisotroper Spannungszustände zu erklären. Hierzu wurde das Verhalten von Versetzungen an der Grenzfläche zwischen einer unverspannten und einer uniaxial verspannten off-axis Schicht analysiert. Dabei konnte ein stark anisotropes Abknickverhalten der Versetzungen beobachtet werden, bei dem speziell die Neigung der Versetzungen in off-axis Richtung deutlich durch den Beitrag des step-flow Wachstumsmechanismus beeinflusst wurde. Hieraus konnte gefolgert werden, dass dieser Prozess zusätzlich zu dem temperaturabhängigen effektiven Versetzungsklettern einen Beitrag zum Aufbau anisotroper Spannungen liefert.

Beim Studium der Topographie wurde eine ausgeprägte Variation der Wachstumsstrukturen abhängig von den Prozess- und OA Bedingungen gefunden. Diese sind bei hohen Methankonzentrationen $\geq 4,5\%$ für alle verwendeten Substrattypen durch die Ausbildung einer pyramidenartigen Struktur geprägt. Bei niedrigerem Methangehalt im Bereich von 2 % bilden sich diese Pyramiden dagegen nur bei on-axis Proben aus, während speziell für dicke off-axis Schichten eine alternierende Abfolge von Terrassen und Risern entsteht. Erstere bestehen aus glatten Oberflächen mit Rauheiten von wenigen nm, wobei die Pole der Flächen zur [111] Richtung hingeneigt sind. Die Flächen selbst zeigen nur geringfügige Winkelabweichungen von kristallographischen (111) Ebenen. Das Wachstum auf ihnen findet somit unter quasi on-axis Bedingungen statt. Dagegen weisen Riser eine Rauheit im Bereich von 100 nm auf. Sie sind um deutlich höhere Winkel in die entgegengesetzte Richtung verkippt, wobei die Flächen keiner niedrig indizierten Kristallebene zuzuordnen sind.

Eine besondere Herausforderung für die Erklärung der anisotropen Spannungstensor stellt die Beobachtung der Inversion der Anisotropie beim Übergang von einer OA Verkipfung nach $[112]$ zu einer Verkipfung nach $[110]$ dar. Formal lassen sich die beiden Verkipfungen durch eine Rotation um dieselbe $[1\bar{1}0]$ Achse um einen positiven bzw. einen negativen Winkel beschreiben. Den Schlüssel zum Verständnis dieses Verhaltens lieferte die Analyse der Unterschiede in der Topographie, die sich bei den beiden OA Substraten ausbildete. Aus diesen wurde ein Modell abgeleitet, das auf den unterschiedlichen Wachstumsfronten auf Diamantoberflächen mit OA Verkipfungen in Richtung $[112]$ bzw. $[110]$ basiert. Für den ersten OA Substrattyp verlaufen die Wachstumsfronten senkrecht zur step-flow Richtung, woraus ein homogener Spannungszustand resultiert. Für eine OA Verkipfung in Richtung $[110]$ ergeben sich dagegen zwei verschiedene lokale step-flow Richtungen, die jeweils einen unterschiedlichen Spannungszustand erzeugen. Das Aufaddieren dieser Einzelbeiträge liefert einen Spannungszustand mit invertierter Anisotropie. Die Plausibilität des Modells konnte sowohl mathematisch als auch experimentell durch die Analyse der Oberflächenmorphologien, die sich für verschiedene Spannungszustände ausbilden, gezeigt werden.

Der Einbau von $(\text{SiV})^-$ -Farbzentren wurde anhand zweier Schichten ($d > 100\mu\text{m}$) mit OA Verkipfung in Richtung $[112]$ und $[110]$ untersucht. Dabei ergab sich für die Probe mit OA Verkipfung in Richtung $[112]$ im Bereich der Riser ein Maximum der Einbaueffizienz, während die Schicht mit OA Verkipfung in Richtung $[110]$ in diesen Regionen die niedrigsten Werte lieferte.

Durch die Aufnahme von Tomogrammen wurde bei beiden Kristallen nachgewiesen, dass die Riser entlang der kristallographischen $[111]$ Richtung propagieren und somit nur eine geringe laterale Bewegung zeigen. Für die Breite der Ramanlinie konnte dagegen bei keiner der Schichten eine Korrelation mit der Topographie bzw. dem Einbau von $(\text{SiV})^-$ -Farbzentren festgestellt werden. Bei der Probe mit einem off-axis Winkel in Richtung $[112]$ zeigten die Bereiche hoher Ramanlinienbreite nahezu keine laterale Bewegung, während sie für die in Gegenrichtung verkippte Schicht deutlich vom makroskopischen step-flow Mechanismus beeinflusst werden und nahezu entlang der kristallographischen $[110]$ Richtung propagieren.

Zur Bestimmung der Kristallqualität der (111) -orientierten Diamantschichten wurde die Veränderung der Mosaik- und der Ramanlinienbreite sowie die der Versetzungsdichte mit steigender Schichtdicke analysiert. Im Gegensatz zu (001) -orientiertem Diamant reduziert sich hier die azimutale Mosaikbreite schneller als die polare, so dass bereits bei einer Schichtdicke von $50\mu\text{m}$ der Twist kleiner ist als der Tilt. Hieraus konnte gefolgert werden, dass für (111) -orientierten Diamant die Bildung von Disklinationen der dominante Mechanismus für die Texturverbesserung ist und das gegenseitige Überwachsen von benachbarten Kristalliten (Mosaikblöcken) keine wesentliche Rolle spielt.

Der Verlauf der Versetzungsdichte zeigte ebenfalls Indizien, die darauf hinwiesen,

dass ihre Reduzierung für (111) Diamant schneller abläuft als die für (001) Diamant beobachtete $1/d$ -Abhängigkeit von der Schichtdicke. Dabei liegen die Werte bei (111)-orientiertem Material durchgehend um einen Faktor von 2-3 niedriger. Für die mit der Reduzierung der Versetzungsdichte verbundene Verschmälerung der Ramanlinienbreite wurde ein Minimalwert von $1,8 \text{ cm}^{-1}$ bei einem $250 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Kristall gemessen. Dieser liegt unterhalb aller Werte, die bisher für (001)- und (111)-orientierten, heteroepitaktisch gewachsenen Diamant berichtet wurden.

Für die Ausbildung von Zwillingen, die das Wachstum epitaktischer Schichten auf Diamant (111) Oberflächen häufig verhindern, wurden systematische Abhängigkeiten von den Prozess- und OA Bedingungen gefunden. So führte die Reduzierung der Depositionstemperatur, die Erhöhung der Methankonzentration und des OA Winkels sowie die Zugabe von Stickstoff zum Prozessgas zu einer deutlich verstärkten Entstehung von Durchdringungszwillingen. Insbesondere Stickstoff kann dazu führen, dass die Epitaxie der Diamantschicht nahezu vollständig aufgehoben wird und das (111)-orientierte Diamantwachstum in (001)-orientiertes Wachstum übergeht.

Durch die geeignete Wahl der Prozessparameter konnte sowohl für on-axis als auch für alle verwendeten off-axis Substrattypen die Ausbildung von Zwillingen verhindert werden. Insbesondere konnte dabei auch die Ausbildung von Kontaktzwillingen vermieden werden, die in der Literatur stets als besonders kritisches Hindernis beim epitaktischen (111)-orientierten Diamantwachstum beschrieben werden. Damit heben sich die hier abgeschiedenen Schichten von allen Ergebnissen aus früheren Publikationen zu (111)-orientiertem heteroepitaktischen Diamantwachstum auf alternativen Substraten ab. Trotz der Möglichkeit auch auf on-axis Substraten zwillingsfrei zu wachsen, erwiesen sich diese für die Abscheidung dicker Schichten als eher ungeeignet. So zeigten die Spannungszustände dieser Schichten eine außergewöhnlich starke Streuung, für die keine Systematik gefunden werden konnte. Zusätzlich waren die Abscheideraten signifikant niedriger als auf off-axis Substraten.

Abschließend wurde ein Probensatz der in dieser Arbeit hergestellten (111)-orientierten Diamantkristalle mittels Neutronenbeugung am ILL in Grenoble analysiert. Alle untersuchten Schichten zeigten bei den Messungen Mosaikbreiten von $0,1^\circ$ - $0,3^\circ$ und damit eine prinzipielle Tauglichkeit für den Einsatz als Neutronenmonochromatormaterial. Die Absolutreflektivitäten erreichten jedoch nur bei zwei Kristallen über 50 % ihres theoretischen Maximalwerts. Diese Proben wären nach derzeitigem Stand nicht für den Aufbau eines Neutronenmonochromators mit verbesserten Reflektionseigenschaften geeignet. Als interessante Alternative wurden (111) Plättchen aus (001) gewachsenen heteroepitaktischen Diamantschichten herausgeschnitten. Messungen an Einzelproben sowie einfache Simulationen zu Stapeln aus zwei Einzelplättchen legen nahe, dass bei dieser Anordnung Absolutreflektivitäten von nahezu 70 % erreicht werden könnten und sie damit bei einer Wellenlänge um $1,7 \text{ \AA}$ eine echte Konkurrenz zu den etablierten

HOPG Kristallen darstellen würden.

Während die ursprüngliche Zielsetzung, (111) Kristalle für den Aufbau eines Monochromators zu synthetisieren nur bedingt erreicht werden konnte, stellt die vorliegende Arbeit doch erstmals eine sehr umfassende Studie zu Wachstum, Defektreduzierung und zum Aufbau intrinsischer Spannungen beim heteroepitaktischen Wachstum auf Ir(111) dar. Neben der Aufklärung grundlegender Prozesse für die Entstehung intrinsischer Spannungen, der Präsentation schlüssiger Modelle zur Entstehung von Spannungsanisotropien sowie deren Variation mit der OA Richtung wurde das gesamte Feld des texturierten Wachstums von (111) Heteroepitaxieschichten in einer Tiefe und einem Umfang untersucht, wie zuvor das (001) Wachstum über einen Zeitraum von über einem Jahrzehnt. Die strukturellen Eigenschaften der synthetisierten Schichten sind einzigartig und übertreffen alle alternativen Ansätze zur Präparation von (111)-orientierten Diamantschichten auf anderen Substraten um Längen. Während das Potential für die Herstellung von Volumenkristallen mittels Wachstum auf (111) Flächen nicht zuletzt wegen der geringen Abscheideraten eher bescheiden ist, zeichnen sich für dünnere Schichten bis zu wenigen 10 μm Dicke interessante Anwendungen als Wachstumssubstrate für Verbindungshalbleiter (III-V-Nitride mit Wurtzit-Struktur) oder als Matrix für Farbzentren zur Anwendung in der Quantenoptik/-sensorik ab.

Anhang

A.1 Materialdaten von Diamant

Eigenschaft	Wert
Bravais-Gitter	kubisch flächenzentriert
Raumgruppe [Kle90]	$Fd\bar{3}m$, O_h^h
Gitterkonstante [Naz00]	3,567 Å
Atomdichte	$1,77 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$
Dichte	$3,52 \cdot 10^4 \text{ g/cm}^3$
Vickers-Härte	$1 \cdot 10^4 \text{ kg/cm}^2$
kompressive Härte	> 110 GPa
Zugfestigkeit (tensile Härte)	> 1,2 GPa
Elastizitätsmodul in [100]-Richtung [Kob96]	1,05 TPa
Poissonzahl in [100]-Richtung [Kob96]	0,1
dynamischer Reibungskoeffizient	0,03
Schallgeschwindigkeit	$1,8 \cdot 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit (300 K)	$2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Wärmeausdehnungskoeffizient (300 K) [Tou77b]	$1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Debyetemperatur	2200 K
Optischer Brechungsindex (600 nm)	2,41
Optische Transmission [BG92]	von 230 nm - 80 µm
Dielektrische Konstante	5,7
Dielektrische Stärke	$10^{-7} \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$
Elektronen-Beweglichkeit [Isb02]	$4500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Löcher-Beweglichkeit [Isb02]	$3800 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Eigenschaft	Wert
Elektronen-Sättigungsdriftgeschwindigkeit	$2,7 \cdot 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
Löcher-Sättigungsdriftgeschwindigkeit	$10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
indirekte Bandlücke (300 K)	5,45 eV
direkte Bandlücke bei $\Gamma=0$ (300 K) [Isb02]	7,5 eV
Durchbruchfeldstärke	$10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$
Elektrischer Widerstand	$10^{13} - 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$

alle Daten ohne Zitat aus [Yod94]

A.2 Qualitätsstufen von Diamant

Eigenschaften (typische Werte)	Typ IIa SC CVD	Typ Ib HPHT	Typ Ia natürlich	Typ IIa natürlich
Stickstoff- gehalt (ppm)	< 1	≈150 - 200	200 - 3000	< 10
Dominante Stickstoffart	einzel substitutionell	einzel substitutionell	Aggregate	Aggregate oder substitutionell
Farbe (1 mm Plättchen)	farblos	gelb	farblos → gelb bis braun	braun/ Farblos
thermische Leitfähigkeit ($\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ (300K))	1800 - 2200	≈ 800 - 1200	400 - 1200	1800 - 2200
Versetzungsdichte (cm^{-2})	< 10^4	10^4 - 10^6	< 10^6	10^8 - 10^9

Daten aus [Bal09]

A.3 Elastische Konstanten

	c_{11} (GPa)	c_{44} (GPa)	c_{12} (GPa)
Silizium [Lan82]	165	80	63
YSZ kubisch [Lan79]	449	65	55
Iridium [Bra92]	580	256	242
Diamant [Kae97b]	1076	577	125

Tensor 2.Stufe der elastischen Konstanten:

$$\overset{\leftrightarrow}{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

A.4 Drehmatrix

Drehmatrix $\overset{\leftrightarrow}{T}(a, b, c, \alpha)$, bei der die Parameter a, b , und c die Koordinaten des Einheitsvektors in Richtung der Drehachse und α den Drehwinkel darstellen.

$$\overset{\leftrightarrow}{T}(a, b, c, \alpha) = \begin{pmatrix} (1 - a^2) \cdot \cos \alpha + a^2 & a \cdot b \cdot (1 - \cos \alpha) - c \cdot \sin \alpha & a \cdot c \cdot (1 - \cos \alpha) + b \cdot \sin \alpha \\ a \cdot b \cdot (1 - \cos \alpha) + c \cdot \sin \alpha & (1 - b^2) \cdot \cos \alpha + b^2 & b \cdot c \cdot (1 - \cos \alpha) - a \cdot \sin \alpha \\ a \cdot c \cdot (1 - \cos \alpha) - b \cdot \sin \alpha & b \cdot c \cdot (1 - \cos \alpha) + a \cdot \sin \alpha & (1 - c^2) \cdot \cos \alpha + c^2 \end{pmatrix}$$

A.5 Thermische Ausdehnungskoeffizienten

	a_0 [K^{-1}]	a_1 [K^{-2}]	a_2 [K^{-3}]
Silizium [Tou77b]			
$293 < T/[\text{K}] < 1600$	$1.887 \cdot 10^{-6}$	$3.868 \cdot 10^{-9}$	$-1.36 \cdot 10^{-12}$
YSZ kubisch [For90]			
12-25 mol% $\text{YO}_{1.5}$	$11.4 \cdot 10^{-6}$		
Iridium [Tou77a]			
$293 < T/[\text{K}] < 1025$	$3.776 \cdot 10^{-6}$	$8.847 \cdot 10^{-9}$	$-4.230 \cdot 10^{-12}$
$1025 < T/[\text{K}] < 1760$	$1.242 \cdot 10^{-5}$	$-8.017 \cdot 10^{-9}$	$3.996 \cdot 10^{-12}$
Diamant [Tou77b]			
$25 < T/[\text{K}] < 1650$	$-5.911 \cdot 10^{-7}$	$6.640 \cdot 10^{-9}$	$-1.663 \cdot 10^{-12}$

A.6 Messungen zur Kristallverbiegung

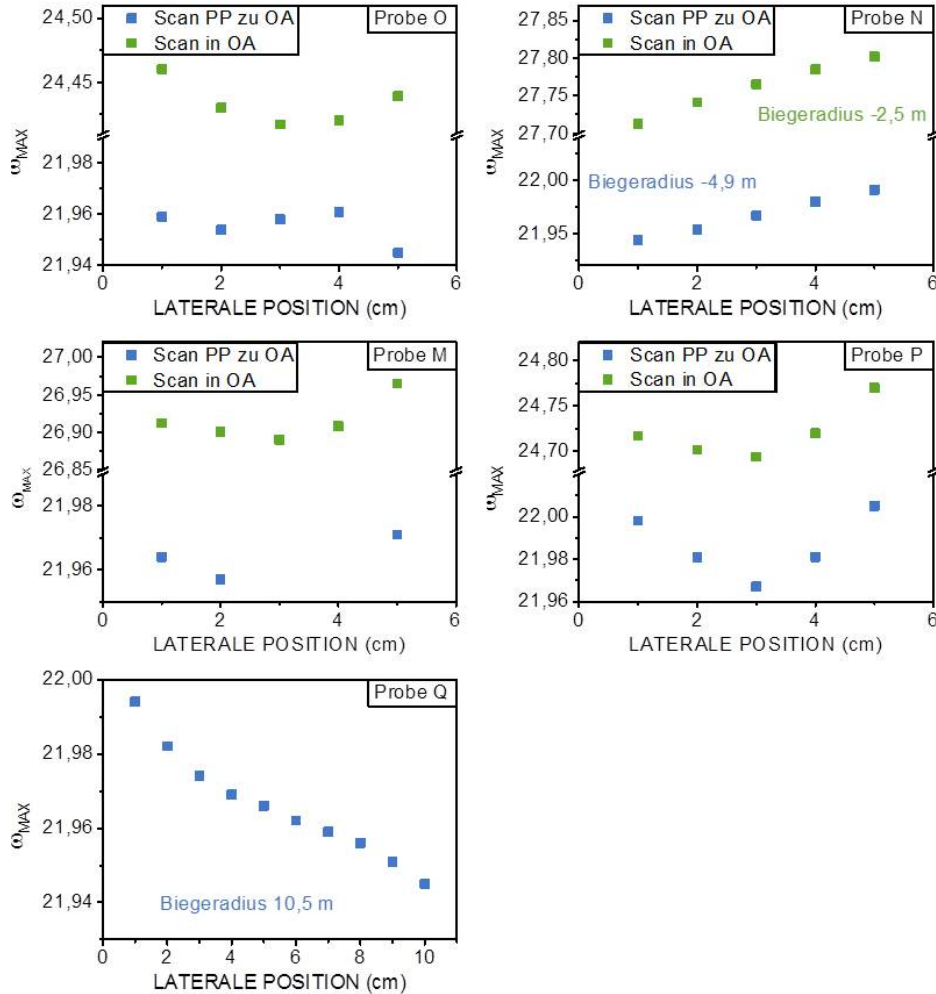


Abbildung A.1: Messung der Verbiegungen der in Kapitel 10 analysierten Diamantkristalle.

Zur Bestimmung der Probenverbiegung längs einer kristallographischen Orientierung wird diese Richtung zunächst in die Diffraktionsebene gebracht. Anschließend werden entlang von ihr über die gesamte Probe hinweg Rockingkurven in diskreten Abständen zueinander aufgenommen und der Winkel ω_{MAX} des Kurvenmaximums über der lateralen Position auf der Probe aufgetragen. Bei einem gleichförmig verbogenen Kristall kann anschließend bei bekannter Messrichtung die Steigung des Verlaufs der Messpunkte verwendet werden, um den Biegeradius der Schicht zu bestimmen. Für eine genauere Beschreibung des Messverfahrens wird auf [Bau06a] verwiesen.

Literaturverzeichnis

- [Amn15] Amnesty International: *Chains of Abuse: The Global Diamond Supply Chain and the Case of the Central African Republic* (2015)
- [Ang91] J. C. Angus, Y. Wang, M. Sunkara: *Metastable growth of diamond and diamond-like phases*. Annual Review of Materials Science, **21** 221 (1991)
- [Ant90] T. Anthony: *Metastable synthesis of diamond*. Vacuum, **41** 1356 (1990)
- [Ara10] D. Araújo, E. Bustarret, A. Tajani, P. Achatz, M. Gutiérrez, A. J. García, M. P. Villar: *Comparison of the crystalline quality of homoepitaxially grown CVD diamond layer on cleaved and polished substrates*. Physica Status Solidi A, **207** 2023 (2010)
- [Ash76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: *Solid State Physics*. Harcourt College Publishing (1976)
- [Aud] <http://www.audiatec.de/>
- [Axe94] J. D. Axe, S. Cheung, D. E. Cox, L. Passell, T. Vogt, S. Bar-Ziv: *Composite Germanium Monochromators for High Resolution Neutron Powder Diffraction Applications*. Journals of Neutron Research, **2** 85 (1994)
- [Bac91] P. Bachmann: *Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition*. Diamond and Related Materials, **1** 1 (1991)
- [Bad93] A. Badzian, T. Badzian: *Diamond homoepitaxy by chemical vapor deposition*. Diamond and Related Materials, **2** 147 (1993)
- [Bal09] R. S. Balmer, J. R. Brandon, S. L. Clewes, H. K. Dhillon, J. M. Dodson, I. Friel, P. N. Inglis, T. D. Madgwick, M. L. Markham, T. P. Mollart, N. Perkins, G. A. Scarsbrook, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, J. J. Wilman, S. M. Woollard: *Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications*. Journal of Physics: Condensed Matter, **21** 364221 (2009)

- [Ban15] L. Banszerus, M. Schmitz, S. Engels, J. Dauber, M. Oellers, F. Haupt, K. Watanabe, T. Taniguchi, B. Beschoten, C. Stampfer: *Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper*. Science Advances, **1**(6) (2015)
- [Bar94] A. Bardal, T. Mattheé, J. Wecker, K. Samer: *Initial stages of epitaxial growth of Y-stabilized ZrO₂ thin films on a-SiO_x/Si(001) substrates*. Journal of Applied Physics, **75** 2902 (1994)
- [Bau02a] T. Bauer, M. Schreck, F. Hörmann, A. Bergmaier, G. Dollinger, B. Stritzker: *Analysis of the total carbon deposition during the bias enhanced nucleation of diamond on Ir/SrTiO₃ (001) using ¹³C-methane*. Diamond and Related Materials, **11** 493 (2002)
- [Bau02b] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer: *Carbon Nanotubes—the Route Toward Applications*. Science, **297**(5582) 787 (2002)
- [Bau05] T. Bauer, S. Gsell, M. Schreck, J. Goldfuß, J. Lettieri, D. Schlom, B. Stritzker: *Growth of epitaxial diamond on silicon via iridium/SrTiO₃ buffer layers*. Diamond and Related Materials, **14** 314 (2005)
- [Bau06a] T. Bauer: *Homoepitaktische Abscheidung von Diamant auf off-axis Substraten*. Doktorarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg (2006)
- [Bau06b] T. Bauer, M. Schreck, B. Stritzker: *Homoepitaxial diamond layers on off-axis Ib HPHT substrates: Growth of thick films and characterisation by high-resolution X-ray diffraction*. Diamond and Related Materials, **15** 472 (2006)
- [Bed03] C. Bednarski, Z. Dai, A.-P. Li, B. Golding: *Studies of heteroepitaxial growth of diamond*. Diamond and Related Materials, **12** 241 (2003)
- [BG92] I. M. Buckley-Golder, A. T. Collins: *Active electronic applications for diamond*. Diamond and Related Materials, **1** 1083 (1992)
- [Bin86] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber: *Atomic Force Microscopy*. Physical Review Letters, **56** 930 (1986)
- [Bra92] E. A. Brandes, G. B. Brook: *Smithells Metal Reference Book*. Butterworth-Heinemann Ltd. (1992)
- [Bre08] R. Brescia, M. Schreck, S. Gsell, M. Fischer, B. Stritzker: *Transmission electron microscopy study of the very early stages of diamond growth on iridium*. Diamond and Related Materials, **17** 1045 (2008)

- [Bun55] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf: *Man-Made Diamonds*. Nature, **176** 51 (1955)
- [Bur51] W. K. Burton, N. Carbera, F. C. Frank: *The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces*. Philosophical Transactions of the Royal Society A, **243(866)** 299 (1951)
- [But08] J. E. Butler, I. Oleynik: *A mechanism for crystal twinning in the growth of diamond by chemical vapour deposition*. Philosophical Transactions of the Royal Society A, **366** 295 (2008)
- [Cha11] J.-M. Chauveau, M. Teisseire, H. Kim-Chauveau, C. Morhain, C. Deparis, B. Vinter: *Anisotropic strain effects on the photoluminescence emission from heteroepitaxial and homoepitaxial nonpolar (Zn,Mg)O/ZnO quantum wells*. Journal of Applied Physics, **109** 102420 (2011)
- [Cha12] A. Chavanne, J. Barjon, B. Vilquin, J. Arabski, J. C. Arnault: *Surface investigations on different nucleation pathways for diamond heteroepitaxial growth on iridium*. Diamond and Related Materials, **22** 52 (2012)
- [Cou14] P. Courtois, M. T. Fernandez-Diaz, G. Nenert, K. H. Andersen, A. K. Freund, S. Gsell, M. Fischer, P. Schreck, M. abd Link, M. Meven: *The first prototype diamond monochromator at the Institut Laue-Langevin*. Journal of Physics: Conference Series, **528(1)** 012001 (2014)
- [Dem06] W. Demtröder: *Experimentalphysik 2*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2006)
- [Dia04] Diamond Materials: *The CVD Diamond Booklet*. www.diamond-materials.com (2004)
- [DJ15] U. F. S. D’Haenens-Johansson, A. Katrusha, K. Soe Moe, P. Johnson, W. Wang: *Large Colorless HPHT-Grown Synthetic Gem Diamonds from New Diamond Technology, Russia*. Gems & Gemology, **51(3)** 260 (2015)
- [Döl76] H. Dölle, V. Hauk: *Röntgenographische Spannungsermittlung für Eigenspannungssysteme allgemeiner Orientierungen*. HTM, **31** 165 (1976)
- [Dun09] S. Dunst, H. Sternschulte, M. Schreck: *Growth rate enhancement by nitrogen in diamond chemical vapor deposition - a catalytic effect*. Applied Physics Letters, **94** 224101 (2009)
- [DW96] I. De Wolf, H. E. Maes, S. K. Jones: *Stress measurements in silicon devices through Raman spectroscopy: Bridging the gap between theory and experiment*. Journal of Applied Physics, **79** 7148 (1996)

- [Ele] <https://www.e6.com/en/Home/Industries/Healthcare/>
- [ESR] <http://www.esrf.eu/news/spotlight/spotlight115/>
- [Fab99] P. Fabis, H. Windischmann: *Thermal Management Enhancement for GaAs Devices Using CVD Diamond Heat Spreaders in Plastic Package Environment*. Journal of Electronic Packaging, **122** 92 (1999)
- [Fie79] J. E. Field: *The Properties Of Diamond*. Academic Press, London (1979)
- [Fis06] M. Fischer: *Wachstum epitaktischer Oxid- und Metallschichten auf Si*. Diplomarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg (2006)
- [Fis08a] M. Fischer, R. Brescia, S. Gsell, M. Schreck, T. Brugger, T. Greber, J. Osterwalder, B. Stritzker: *Growth of twin-free heteroepitaxial diamond on Ir/YSZ/Si(111)*. Journal of Applied Physics, **104** 123531 (2008)
- [Fis08b] M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck, R. Brescia, B. Stritzker: *Preparation of 4-inch Ir/YSZ/Si(001) substrates for the large-area deposition of single-crystal diamond*. Diamond and Related Materials, **17** 1035 (2008)
- [Fis12] M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck, A. Bergmaier: *Growth sector dependence and mechanism of stress formation in epitaxial diamond growth*. Applied Physics Letters, **100** 041906 (2012)
- [Fis13] M. Fischer: *Heteroepitaxie von Diamant auf Iridium/YSZ/Silizium: Untersuchungen zu Keimbildung, Wachstum und Schichteigenschaften*. Doktorarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg (2013)
- [For90] D. Fork, D. Fenner, G. Connel, J. Phillips, T. Geballe: *Epitaxial yttria-stabilized zirconia on hydrogen-terminated Si by pulsed laser deposition*. Applied Physics Letters, **57** 11 (1990)
- [Fra04] T. Frauenheim, S. Öberg, G. Van Tendeloo, A. Blumenau, B. Willems: *Dislocation Structures in Diamond: Density-Functional Based Modelling and High-Resolution Electron Microscopy*. In *Defects and Diffusion in Ceramics, 2004*, vol. 226 of *Defect and Diffusion Forum*, 11–30. Trans Tech Publications (2004)
- [Fre75] A. Freund: *A neutron monochromator system consisting of deformed crystals with anisotropic mosaic structure*. Nuclear Instruments and Methods, **124** 93 (1975)
- [Fre88] M. Frenklach, K. Spear: *Growth-mechanism of vapor-deposited diamond*. Journal of Materials Research, **3** 133 (1988)

- [Fre09] A. K. Freund: *Single-crystal diamond: a potential gem in neutron instrumentation*. Journal of Applied Crystallography, **42** 36 (2009)
- [Fri04] M. D. Fries, Y. K. Vohra: *Properties of nanocrystalline diamond thin films grown by MPCVD for biomedical implant puposes*. Diamond and Related Materials, **13** 1740 (2004)
- [FRMa] <https://www.frm2.tum.de/die-neutronenquelle/reaktor/strahlfuehrung/>
- [FRMb] <http://www.frm2.tum.de/sekundäre-quellen/>
- [Fro67] C. Frondel, U. B. Marvin: *Londsdaleite, a Hexagonal Polymorph of Diamond*. Nature, **214** 587 (1967)
- [Fuj06] N. Fujita, A. T. Blumenau, R. Jones, S. Öberg, P. Briddon: *Theoretical studies on $\langle 100 \rangle$ dislocations in single crystal CVD diamond*. Physica Status Solidi A, **203** 3070 (2006)
- [Fuj07] N. Fujita, A. T. Blumenau, R. Jones, S. Öberg, P. R. Briddon: *Core reconstructions of the $\langle 100 \rangle$ edge dislocation in single crystal CVD diamond*. physica status solidi A, **204** 2211 (2007)
- [Fur09] A. Furrer, T. Mesot, T. Strässle: *Neutron scattering in condensed matter physics*. World Scientific, New Jersey (2009)
- [Gal16] B.-C. Gallheber, M. Fischer, O. Klein, M. Schreck: *Formation of huge in-plane anisotropy of intrinsic stress by off-axis growth of diamond*. Applied Physics Letters, **109** 141907 (2016)
- [Gal17] B.-C. Gallheber, O. Klein, M. Fischer, M. Schreck: *Propagation of threading dislocations in heteroepitaxial diamond films with (111) orientation and their role in the formation of intrinisc stress*. Journal of Applied Physics, **121** 225301 (2017)
- [Gan70] S. Ganesan, A. A. Maradudin, J. Oitmaa: *A Lattice Theory of Morp hic Effect in Crystals of the Diamond Structure*. Annals of Physics, **56** 556 (1970)
- [Gau08] M. Gaukroger, P. M. Martineau, M. J. Crowder, I. Friel, S. D. Williams, D. J. Twitchen: *X-ray topography stuies of dislocations in single crystal CVD diamond*. Diamond and Related Materials, **17** 262 (2008)
- [Ger97] J. Gerster: *Ortsaufgelöste Mikroramanspektroskopie an III-V-Halbleiterschichten*. Doktorarbeit, Abteilung Halbleiter, Universität Ulm (1997)

- [Gho08] S. Ghosh, C. I., D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau: *Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectric circuits*. Applied Physics Letters, **92** 151911 (2008)
- [Gie01] F. J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher, J. Mannhart: *Imaging of atomic orbitals with the Atomic Force Microscope - experiments and simulations*. Annalen der Physik, **20** 887 (2001)
- [Gie02] F. J. Giessibl: *Principle of NC-AFM* in S. Morita, R. Wiesendanger, E. Meyer: *Noncontact Atomic Force Microscopy*. Springer-Verlag, Berlin (2002)
- [Goe96] B. Goebel, L. L. Wang, T. Tschudi: *Multilayer technology for diffractive optical elements*. Applied Optics, **35** 4490 (1996)
- [Gor01] I. A. Gorelov, J. Lohr, R. W. Callis, W. P. Cary, P. D., M. B. Condon: *Infrared measurements of the synthetic diamond window of a 110 GHz high power Gyrotron*. General Atomics Report GA-A23723 (2001)
- [Gra94] J. Graebner, M. Reiss, L. Seibles, T. Hartnett, R. Miller, C. Robinson: *Phonon scattering in chemical-vapor-deposited diamond*. Physical Review B, **50** 3702 (1994)
- [Gse03] S. Gsell: *Untersuchung von Keimbildungsmechanismen bei der chemischen Gasphasenabscheidung epitaktischer Diamantschichten auf Iridium-Pufferschichten*. Diplomarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg (2003)
- [Gse04a] S. Gsell, T. Bauer, J. Goldfuß, M. Schreck, B. Stritzker: *A route to diamond wafers by epitaxial deposition on silicon via iridium/yttria-stabilized zirconia buffer layers*. Applied Physics Letters, **84(22)** 4541 (2004)
- [Gse04b] S. Gsell, M. Schreck, B. Stritzker: *Crystal tilting of diamond heteroepitaxially grown on vicinal Ir/SrTiO₃(001)*. Journal of Applied Physics, **96** 1413 (2004)
- [Gse07] S. Gsell: *Wachstum von großflächigen einkristallinen Diamantschichten mittels Heteroepitaxie auf Silizium: Entwicklung von Pufferschichtsystemen und Untersuchung der Nukleationsmechanismen*. Doktorarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg (2007)
- [Gse08] S. Gsell, S. Berner, T. Brugger, M. Schreck, R. Brescia, M. Fischer, T. Greber, J. Osterwalder, B. Stritzker: *Comparative electron diffraction study of the diamond nucleation layer on Ir(001)*. Diamond and Related Materials, **17** 1029 (2008)

- [Hah85] H. G. Hahn: *Elastizitätstheorie*. B.G. Teubner, Stuttgart (1985)
- [Han00] S. Han, R. Fang, N. Shan, Y. Liao, F. Li, J. Zuo: *Observation of Porphyrritic Texture in Hot Filament CVD Diamond Films*. Modern Physics Letters B, **14** 89 (2000)
- [Har90] S. J. Harris: *Mechanism for diamond growth from methyl radicals*. Applied Physics Letters, **56** 2298 (1990)
- [HB98] W. F. H. Beyer, W. Walter: *Lehrbuch der Organischen Chemie*. Hirzel, Stuttgart (1998)
- [Heß95] R. Heßmer: *Herstellung und Charakterisierung heteroepitaktischer Diamantschichten auf Silizium*. Doktorarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, Shaker Verlag (1995)
- [Het90] A. V. Hetherington, C. J. H. Wort, P. Southworth: *Crystalline perfection of chemical vapor deposited diamond films*. Journal of Materials Research, **5** 1591 (1990)
- [Hin11] A. R. Hind, L. Chomette: *The determination of thin film thickness using reflectance spectroscopy*. Tech. Rep., Agilent Technologies, Inc. (2011)
- [Hir82] J. P. Hirth, J. Lothe: *Theory of Dislocations*. Wiley, New York, 2 Aufl. (1982)
- [Hir10a] K. Hirama, Y. Taniyasu, M. Kasu: *Heterostructure growth of a single-crystal hexagonal AlN (0001) layer on cubic diamond (111) surface*. Journal of Applied Physics, **108** 013528 (2010)
- [Hir10b] K. Hirama, Y. Taniyasu, K. Makoto: *Hexagonal AlN(0001) Heteroepitaxial Growth on Cubic Diamond (001)*. Japanese Journal of Applied Physics, **49** 04DH01 (2010)
- [Hol95] A. Hollemann, W. E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Gruyter, Berlin (1995)
- [Hor58] J. Hornstra: *Dislocations in the diamond lattice*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **5** 129 (1958)
- [Hör01] F. Hörmann, M. Schreck, B. Stritzker: *First stages of diamond nucleation on iridium buffer layers*. Diamond and Related Materials, **10** 1617 (2001)
- [Hul11] D. Hull, D. J. Bacon: *Introductions to Dislocations*. Pergamon, 3. Aufl. (2011)
- [ILLa] <https://www.ill.eu/instruments-support/computing-for-science/virtual-instexp/reactor-model-and-flux-at-beam-tubes/>

- [ILLb] *Private communication with K.Anderson and P.Courtois, ILL*
- [Ins] Institut Laue-Langevin: *Rapport transparence et sécurité nucléaire - Institut Laue Langevin*
- [Isb02] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wilks E.kström, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, G. A. Scarsbrook: *High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond*. Science, **297** 1670 (2002)
- [ISI] <http://www.isis.stfc.ac.uk/learning/what-is-isis/how-does-isis-work11648.html>
- [Jia96a] W. J. Jiang, X. aner Zhang, M. Paul, C.-P. Klages: *Diamond film orientation by ion bombardment during deposition*. Applied Physics Letters, **68** 1927 (1996)
- [Jia96b] X. Jiang, C. L. Jia: *The coalescence of [001] diamond grain heteroepitaxially grown on (001) silicon*. Applied Physics Letters, **69** 3902 (1996)
- [Kae97a] Y. von Kaenel: *Défauts et propriétés des couches minces de diamant texturées et élaborées par dépôt chimique en phase vapeur*. Doktorarbeit, École polytechnique fédérale de Lausanne (1997)
- [Kae97b] Y. von Kaenel, J. Stiegler, J. Michler, E. Blank: *Stress distribution in heteroepitaxial chemical vapor deposited diamond films*. Journal of Applied Physics, **81** 1726 (1997)
- [Kas03] M. Kasu, T. Makimoto, W. Ebert, E. Kohn: *Formation of stacking faults containing microwtains in (111) chemical-vapor-deposited diamond homoepitaxial layers*. Applied Physics Letters, **83** 3465 (2003)
- [Kat05] H. Kato, S. Yamasaki, H. Okushi: *n-type doping of (001)-oriented single-crystal diamond by phosphorus*. Applied Physics Letters, **86** 222111 (2005)
- [Kaw15] H. Kawashima, H. Noguchi, T. Matsumoto, H. Kato, M. Ogura, T. Makino, S. Shirai, D. Takeuchi, S. Yamasaki: *Electronic properties of diamond Schottky barrier diodes fabricated on silicon-based heteroepitaxially grown diamond substrates*. Applied Physics Express, **8** 104103 (2015)
- [Kim06] K. Kim, J. Yoo, S. Cho, S. Lee, S. Lim, J. Kim, J. Lee, T. Kim, Y. Park: *1060 nm vertical-external-cavity surface-emitting lasers with an optical-to-optical efficiency of 44 % at room temperature*. Applied Physics Letters, **88** 091107 (2006)

- [Kle90] W. Kleber, H. Bautsch, J. Bohm, I. Kleber: *Einführung in die Kristallographie*. 17. Auflage, Verlag Technik GmbH, Berlin (1990)
- [Kle16] O. Klein, M. Mayr, M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck: *Propagation and annihilation of threading dislocations during off-axis growth of heteroepitaxial diamond films*. *Diamond and Related Materials*, **65** 53 (2016)
- [Kob96] T. Kobayashi, T. Maki: *Prospects of semiconducting diamond electronics*. In *Diamond Films and Technology*, vol. 6, 199. Scientific Publishing Division of MYU 1996 (1996)
- [Koi01] S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, H. Kanda: *Ultraviolet Emission from a Diamond pn Junction*. *Science*, **292** 1899 (2001)
- [Kop93] K. Kopitzki: *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Studienbücher, Stuttgart (1993)
- [Kuc13] G. Kucsko, P. C. Maurer, N. Y. Yao, M. Kubo, H. J. Noh, P. K. Lo, H. Park, M. D. Lukin: *Nanometre-scale thermometry in a living cell*. *Nature*, **500** 54 (2013)
- [Lan79] *Landolt-Börnstein*. New Series III/11, Springer Verlag, Berlin (1979)
- [Lan82] *Landolt-Börnstein*. New Series III/17a, Springer Verlag, Berlin (1982)
- [Lau88] V. Laurent, D. Chatain, C. Chatillon, N. Eustathopoulos: *Wettability of monocrystalline alumina by aluminium between its melting point and 1273 K*. *Acta Metallurgica*, **36** 1797 (1988)
- [Laz12] A. Lazea, Y. Garino, T. Teraji, S. Koizumi: *High quality p-type chemical vapor deposited {111}-oriented diamonds: Growth and fabrication of related electric devices*. *physica status solidi*, **209** 1978 (2012)
- [Lee00] S. T. Lee, H. Y. Peng, X. T. Zhou, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, Y. Lifshitz: *A Nucleation Site and Mechanism Leading to Epitaxial Growth of Diamond Films*. *Science*, **287** 104 (2000)
- [Lee08] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone: *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. *Science*, **321**(5887) 385 (2008)
- [Lia09] Q. Liang, C. Y. Chin, J. Lai, C.-s. Yan, Y. Meng, H.-k. Mao, R. J. Hemley: *Enhanced growth of high quality single crystal diamond by microwave plasma assisted chemical vapor deposition at high gas pressures*. *Applied Physics Letters*, **94** 024103 (2009)

- [Lib49] W. F. Libby, E. C. Anderson, J. R. Arnold: *Age Determination by Radiocarbon Content: World-Wide Assay of Natural Radiocarbon*. Science, **109** 227 (1949)
- [Lif02] Y. Lifshitz, T. Köhler, T. Frauenheim, I. Guzmann, A. Hoffman, R. Q. Zhang, X. T. Zhou, S. T. Lee: *The Mechanism of Diamond Nucleation from Energetic Species*. Science, **297** 1531 (2002)
- [Loc94] R. Locher, C. Wild, N. Herres, D. Behr, P. Koidl: *Nitrogen stabilized <100> texture in chemical vapor deposited diamond films*. Applied Physics Letters, **65** 34 (1994)
- [Lüt01] H. Lüth: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer, Berlin (2001)
- [Mae95] K. Maex, M. van Rossum: *Properties of Metal Silicides*. EMIS datareviews series. INSPEC (1995)
- [Mar04] P. M. Martineau, S. C. Lawson, A. J. Taylor, S. J. Quinn, D. J. F. Evans, M. J. Crowder: *Identification of Synthetic Diamond Grown Using Chemical Vapor Deposition*. Gems & Gemology, **40**(2) 2 (2004)
- [Mar09] P. M. Martineau, M. P. Gaukroger, K. B. Guy, S. C. Lawson, D. J. Twitchen, I. Friel, J. O. Hansen, G. C. Summerton, T. P. G. Addison, R. Burns: *High crystalline quality single crystal chemical vapour deposition diamond*. Journal of Physics: Condensed Matter, **21** 364205 (2009)
- [Mat17] T. Matsumoto, T. Mukose, T. Makino, D. Takeuchi, S. Yamasaki, T. Inokuma, N. Tokuda: *Diamond Schottky-pn diode using lightly nitrogen-doped layer*. Diamond and Related Materials, **75** 152 (2017)
- [May14] M. Mayr, C. Stehl, M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck: *Correlation between surface morphology and defect structure of heteroepitaxial diamond grown on off-axis substrates*. physica status solidi A, **211** 2257 (2014)
- [May15] M. Mayr, M. Fischer, O. Klein, S. Gsell, M. Schreck: *Interaction between surface structures and threading dislocations during epitaxial diamond growth*. physica status solidi A, **212** 2480 (2015)
- [Mer05] M. Mermoux, B. Marcus, A. Crisci, A. Tajani, E. Gheeraert, E. Bustarret: *Micro-Raman scattering from undoped and phosphorous-doped (111) homoepitaxial diamond films: Stress imaging of cracks*. Journal of Applied Physics, **97** 043530 (2005)
- [Mes06] D. Meschede: *Gerthsen Physik*. Springer, Berlin, Heidelberg, 20 Aufl. (2006)

- [Mic98] J. Michler, Y. von Kaenel, J. Stiegler, E. Blank: *Complementary application of electron microscopy and micro-Raman spectroscopy for microstructure, stress, and bonding defect investigation of heteroepitaxial chemical vapor deposited diamond films*. Journal of Applied Physics, **83** 187 (1998)
- [Mic14] J. Michl, T. Teraji, S. Zaiser, I. Jakobi, G. Waldherr, F. Dolde, P. Neumann, M. W. Doherty, N. B. Manson, J. Isoya, J. Wrachtrup: *Perfect alignment and preferential orientation of nitrogen-vacancy centers during chemical vapor deposition diamond growth on (111) surfaces*. Applied Physics Letters, **104** 102407 (2014)
- [Mor96] C. Mortimer: *Chemie*. Georg Thieme Verlag (1996)
- [Naz00] M. H. Nazaré, A. J. Neves: *Properties, Growth and Applications of Diamond*. Institution of Electrical Engineers (IEE), 1 Aufl. (2000)
- [NDT] www.ndtcompany.com/news_feed/news_3/
- [New] <http://ndtcompany.com/products/single-crystal-diamond-plates/>
- [Ném14] P. Németh, L. A. J. Garvie, T. Aoki, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, P. R. Buseck: *Londsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material*. nature communications, **5** :5447 (2014)
- [Nov04] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov: *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, **306(5696)** 666 (2004)
- [Oht96] K. Ohtsuka, K. Suzuki, A. Sawabe, T. Inuzuka: *Epitaxial Growth of Diamond on Iridium*. Japanese Journal of Applied Physics, **35** 1072 (1996)
- [Pau86] P. Paufler: *Physikalische Kristallographie*. Akademie-Verlag, Berlin (1986)
- [Pfu09] S. Pfuetzner, J. Meiss, A. Petrich, M. Riede, K. Leo: *Improved bulk heterojunction organic solar cells employing C₇₀ fullerenes*. Applied Physics Letters, **94(22)** 223307 (2009)
- [Pre95] U. Preckwinkel: *Röntgenographische Analyse von Textur und Spannungszuständen an Schichten hergestellt durch Ionenstrahlverfahren*. Diplomarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg (1995)
- [PSI] <https://www.psi.ch/bsq/spallation-target>
- [Qi09] Y. Qi, B. W. Sheldon, H. Guo, X. Xiao, A. K. Kothari: *Impact of Surface Chemistry on Grain Boundary Induced Intrinsic Stress Evolution during*

- Polycrystalline Thin Film Growth*. Physical Review Letters, **102** 056101 (2009)
- [Rol99] H. Roll: *Textur- und Spannungsanalyse am Schichtsystem Diamant / Ir / SrTiO₃*. Diplomarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg (1999)
- [Rom96] A. E. Romanov, W. Pompe, G. Beltz, J. S. Speck: *Modeling of Threading Dislocation Density Reduction in Heteroepitaxial Layers I. Geometry and Crystallography*. physica status solidi (b), **198(2)** 599 (1996)
- [Rom03] A. E. Romanov, J. S. Speck: *Stress relaxation in mismatched layers due to threading dislocation inclination*. Applied Physics Letters, **83** 2569 (2003)
- [Sai98] T. Saito, S. Tsuruga, N. Ohya, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda, A. Sawabe, K. Suzuki: *Epitaxial nucleation of diamond on an iridium substrate by bias treatment, for microwave plasma-assisted chemical vapor deposition*. Diamond and Related Materials, **7(9)** 1381 (1998)
- [Sak98] I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, K. Ping Loh, S. Hishita, H. Haneda, T. Ando: *Suppression of surface cracks on (111) homoepitaxial diamond through impurity limitation by oxygen addition*. Applied Physics Letters, **73** 2675 (1998)
- [Sak99] K. Sakamoto: *Diamond Window and its Application to ITER Gyrotron*. ITER EDA newsletter V.8, no. 1 (1999)
- [Sam95] R. Samlenski, C. Haug, R. Brenn, C. Wild, R. Locher, P. Koidl: *Incorporation of nitrogen in chemical vapor deposition diamond*. Applied Physics Letters, **67** 2798 (1995)
- [San87] K. Sangwal: *Etching of crystals*. In S. Amelinckx, J. Nihoul, Hrsg., *Defects in solids*. Elsevier Science Publishers B.V., 1. Aufl. (1987)
- [Sar92] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl: *Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene*. Science, **258(5087)** 1474 (1992)
- [Sar17] M. Saremi, M. Hathwar, R. Dutta, F. A. M. Koeck, R. J. Nemanich, C. S., G. S. M.: *Analysis of the reverse I-V characteristics of diamond-based PIN diodes*. Applied Physics Letters, **111** 043507 (2017)
- [Sav91] D. E. Savage, J. Kleiner, N. Schimke, Y.-H. Phang, T. Jankowski, J. Jacobs, R. Kariotis, M. G. Lagally: *Determination of roughness correlations in multilayer films for x-ray mirrors*. Journal of Applied Physics, **69** 1411 (1991)

- [Sch94] M. Schreck, R. Hessmer, S. Geier, B. Rauschenbach, B. Stritzker: *Structural characterization of diamond films grown epepitaxial on silicon*. Diamond and Related Materials, **3** 510 (1994)
- [Sch95] D. Schweitzer: *Röntgenographische Untersuchungen zur Struktur von laserablatierten $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Schichten*. Diplomarbeit, Universität Augsburg, Lehrstuhl Experimentalphysik IV (1995)
- [Sch96] M. Schreck, B. Stritzker: *Nucleation and Growth of Heteroepitaxial Diamond Films on Silicon*. physica status solidi A, **154** 197 (1996)
- [Sch98] M. Schuster, H. Göbel, F. Burgäzy: *Göbel Mirrors - a Breakthrough for Applications of X-ray Diffraction*. Bruker Report, **98** 9 (1998)
- [Sch99] M. Schreck, B. Stritzker: *Diamond/Ir/SrTiO₃: A material combination for improved heteroepitaxial diamond films*. Applied Physics Letters, **75** 650 (1999)
- [Sch01a] M. Schreck, F. Hörmann, H. Roll, J. Lindner, B. Stritzker: *Diamond nucleation on iridium buffer layers and subsequent textured growth: A route for the realization of single-crystal diamond films*. Applied Physics Letters, **78** 192 (2001)
- [Sch01b] M. Schreck, A. Schury, F. Hörmann, H. Roll, B. Stritzker: *Mosaicity reduction during growth of heteroepitaxial diamond films on iridium buffer layers: Experimetnal results and numerical simulations*. Journal of Applied Physics, **91** 676 (2001)
- [Sch09] M. Schreck: *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors: Heteroepitaxial Growth*. Wiley, Chichester UK (2009)
- [Sch14a] M. Schreck: *3.11 - Single Crystal Diamond Growth on Iridium*. In *Comprehensive Hard Materials*. Elsevier (2014)
- [Sch14b] M. Schreck, J. Asmussen, S. Shikata, J.-C. Arnault, N. Fujimori: *Large-area high-qualtiy single crystal diamond*. MRS Bulletin, **39** 504 (2014)
- [Sch16] M. Schreck, M. Mayr, O. Klein, M. Fischer, S. Gsell, A. F. Sartori, B.-C. Gallheber: *Multiple role of dislocations in the heteroepitaxial growth of diamond: A brief review*. physica status solidi (a), **213**(8) 2028 (2016)
- [Sch17] M. Schreck, S. Gsell, R. Brescia, M. Fischer: *Ion bombardment induced buried lateral growth: the key mechanism for the synthesis of single crystal diamond wafers*. Scientific Reports, **7** (2017)

- [Sea92] V. F. Sears: *Neutron scattering lengths and cross sections*. Neutron News, **3** 26 (1992)
- [Spe94] K. Spear, J. Dismukes: *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. John Wiley & Sons, New York (1994)
- [Ste13a] C. Stehl, M. Fischer, S. Gsell, E. Berdermann, M. S. Rahman, M. Traeger, O. Klein, M. Schreck: *Efficiency of dislocation density reduction during heteroepitaxial growth of diamond for detector applications*. Applied Physics Letters, **103** 151905 (2013)
- [Ste13b] S. Steinert, F. Ziem, L. T. Hall, A. Zappe, M. Schweikert, N. Götz, A. Aird, G. Balasubramanian, L. Hollenberg, J. Wrachtrup: *Magnetic spin imaging under ambient conditions with sub-cellular resolution*. nature communications, **4** 1607 (2013)
- [Sum15] H. Sumiya, K. Harano, K. Tamasaku: *HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals*. Diamond and Related Materials, **58** 221 (2015)
- [Sut17] T. Suto, J. Yaita, T. Iwasaki, M. Hatano: *Highly oriented diamond (111) films synthesized by pulse bias-enhanced nucleation and epitaxial grain selection on a 3C-SiC/Si (111) substrate*. Applied Physics Letters, **110** 062102 (2017)
- [Tac97] T. Tachibana, Y. Yokota, K. Kobashi, Y. Shintani: *X-ray diffraction pole figure measurements of diamond films grown on platinum (111)*. J. Appl. Phys, **82** 4327 (1997)
- [Tac01] T. Tachibana, Y. Yokota, K. Hayashi, K. Kobashi: *Growth of {111}-oriented diamond on Pt/Ir/Pt substrate deposited on sapphire*. Diamond an, **10** 1633 (2001)
- [Taj03] A. Tajani, M. Mermoux, B. Marcus, E. Bustarret, E. Gheeraert, S. Koizumi: *Strains and cracks in undoped and phosphorous-doped {111} homoepitaxial diamond films*. physica status solidi, **199** 87 (2003)
- [Tak07] Y. Takano, T. Takenouchi, S. Ishii, S. Ueda, T. Okutsu, I. Sakaguchi, H. Umezawa, H. Kawarada, M. Tachiki: *Superconducting properties of homoepitaxial CVD diamond*. Diamond and Related Materials, **16** 911 (2007)
- [Tal14] A. Tallaire, J. Achard, A. Boussadi, O. Brinza, A. Gicquel, I. N. Kupriyanov, Y. N. Palyanov, G. Sakr, J. Barjon: *High quality thick CVD diamond films homoepitaxially grown on (111)-oriented substrates*. Diamond and Related Materials, **41** 34 (2014)

- [Thu02] M. Thumm, R. Heidinger, A. Arnold, M. Blumhofer, S. Illy, A. Meier, B. Piosczyk, M. Rohde, R. Schneider, P. Severloh: *ITER ECRF Window Development - CVD-Diamond Window - ITER Task No.: G 55 TT 19 EU (TWO-ECRF/WIN) - Final Report* -. Tech. Rep., Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe (2002)
- [Tok08] N. Tokuda, H. Umezawa, S.-G. Ri, M. Ogura, K. Yamabe, H. Okushi, S. Yamasaki: *Atomically flat diamond (111) surface formation by homoepitaxial lateral growth*. Diamond and Related Materials, **17** 1051 (2008)
- [Tok10] N. Tokuda, H. Umezawa, K. Yamabe, H. Okushi, S. Yamasaki: *Growth of atomically step-free surface on diamond {111} mesas*. Diamond and Related Materials, **19** 288 (2010)
- [Tok12] N. Tokuda, T. Makino, T. Inokuma, S. Yamasaki: *Formation of Step-Free Surfaces on Diamond (111) Mesas by Homoepitaxial Lateral Growth*. Japanese Journal of Applied Physics, **51** 090107 (2012)
- [Tok16] N. Tokuda, M. Ogura, T. Matsumoto, S. Yamasaki, T. Inokuma: *Influence of substrate misorientation on the surface morphology of homoepitaxial diamond (111) films*. physica status solidi A, **213**(8) 2051 (2016)
- [Tou77a] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, P. D. Desai: *Thermal Expansion - Metallic Elements and Alloys*. In *Thermophysical Properties of Matter, 12*. IFI/Plenum, New York (1977)
- [Tou77b] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, T. Y. R. Lee: *Thermal Expansion - Nonmetallic Solids*. In *Thermophysical Properties of Matter, 13*. IFI/Plenum, New York (1977)
- [Tra16] A. Traoré, S. Koizumi, J. Pernot: *Effect of n - and p -type doping concentrations and compensation on the electric properties of semiconducting diamond*. physica status solidi A, **213** 2036 (2016)
- [Tsu87] M. Tsuda, N. Nakajima, D. Oikawa: *The Importance of the Positively Charged Surface for the Epitaxial Growth of Diamonds at Low Pressure*. Japanese Journal of Applied Physics, **26** L527 (1987)
- [Tsu00] T. Tsubota, M. Ohta, K. Kusukabe, S. Morooka, M. Watanabe, H. Maeda: *Heteroepitaxial growth of diamond on an iridium (100) substrate using microwave plasma-assisted chemical vapor deposition*. Diamond and Related Materials, **9** 1380 (2000)

- [Ull86] H. Ullmaier: *Mechanische Spannungen in dünnen Filmen und deren Relaxation*. 17. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich GmbH (1986)
- [Ume13] H. Umezawa, N. Tatsumi, Y. Kato, S. Shikata: *Leakage current analysis of diamond Schottky barrier diodes by defect imaging*. *Diamond and Related Materials*, **40** 56 (2013)
- [Ush98] K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, Y. Sato, H. Kanda: *Boron concentration dependence of Raman spectra on $\{100\}$ and $\{111\}$ facets of B-doped CVD diamond*. *Diamond and Related Materials*, **7** 1719 (1998)
- [Vee] Veeco: *Dektak 8 Advanced Development Profiler Manual*
- [War49] B. E. Warren, B. L. Averbach: *Interpretation of X-Ray Patterns of Cold-Worked Metal*. *Journal of Applied Physics*, **20** 885 (1949)
- [War90] B. Warren: *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, New York (1990)
- [Was62] G. Wassermann, J. Grewen: *Texturen metallischer Werkstoffe*. Springer-Verlag, Berlin (1962)
- [Wei96] V. Weihnacht, W. D. Fan, K. Jagannadham, J. Narayan, C.-T. Liu: *A new design of tungsten carbide tools with diamond coatings*. *Journal of Materials Research*, **11** 2220 (1996)
- [Wid16] C. J. Widmann, W. Müller-Sebert, N. Lang, C. E. Nebel: *Homoepitaxial growth of single crystalline CVD-diamond*. *Diamond and Related Materials*, **64** 1 (2016)
- [Wid17] C. J. Widmann, M. Hetzl, S. Drieschner, C. E. Nebel: *Homoepitaxial growth of high quality (111)-oriented single crystalline diamond*. *Diamond and Related Materials*, **72** 41 (2017)
- [Wil93a] C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn: *Chemical vapour deposition and characterization of smooth $\{100\}$ -faceted diamond films*. *Diamond and Related Materials*, **2** 158 (1993)
- [Wil93b] J. Wilks, E. Wilks: *Properties and Applications of Diamond*. Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford (1993)
- [Wil94] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, P. Koidl: *Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology*. *Diamond and Related Materials*, **3** 373 (1994)

- [Win91] H. Windischmann, G. F. Epps, Y. Cong, R. Collins: *Intrinsic stress in diamond films prepared by microwave plasma CVD*. Journal of Applied Physics, **69** 2231 (1991)
- [Yam14] H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, Y. Kato, S. Shikata: *A 2-in. mosaic wafer made of a single-crystal diamond*. Applied Physics Letters, **104** 102110 (2014)
- [Yan99] C. Yan, Y. K. Vohra: *Multiple twinning and nitrogen defect center in chemical vapor deposited homoepitaxial diamond*. Diamond and Related Materials, **8(11)** 2022 (1999)
- [Yan02] C. Yan, Y. Vohra, H. Mao, R. Hemley: *Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **99** 12523 (2002)
- [Yod94] M. Yoder: *The Vision of Diamond as an Engineered Material* in K. E. Spear, J. P. Dismukes: *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology*. J. Wiley & Sons, New York (1994)
- [Yu10] P. Yu, M. Cardona: *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, 4 Aufl. (2010)
- [Yug91] S. Yugo, T. Kanai, T. Kumura, T. Muto: *Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, **58** 1036 (1991)
- [Zai00] M. Zaiser, Y. Lyutovich, F. Banhart: *Irradiation-induced transformation of graphite to diamond: A quantitative study*. Physical Review B, **62** 3058 (2000)
- [Zei90] Zeiss, Electron Optics Devision: *New-Technology Scanning Electron Microscope DSM 982 GEMINI*. Oberkochen (1990)

Publikationsliste des Autors

Liste der Veröffentlichungen

- M. Schreck, M. Mayr, O. Klein, M. Fischer, S. Gsell, A. F. Sartori, B.-C. Gallheber:
Multiple role of dislocations in the heteroepitaxial growth of diamond: a brief review
Physica Status Solidi A, **207** 2023 (2010)
- B.-C. Gallheber, M. Fischer, O. Klein, M. Schreck:
Formation of huge in-plane anisotropy of intrinsic stress by off-axis growth of diamond
Applied Physics Letters, **109** 141907 (2016)
- B.-C. Gallheber, O. Klein, M. Fischer, M. Schreck:
Propagation of threading dislocations in heteroepitaxial diamond films with (111) orientation and their role in the formation of stress
Journal of Applied Physics, **121** 225301 (2017)
- B.-C. Gallheber, M. Fischer, M. Mayr, J. Straub, M. Schreck:
Growth, stress and defects of heteroepitaxial diamond on Ir/YSZ/Si(111)
Journal of Applied Physics, eingereicht Februar 2018

Liste der Konferenzbeiträge

- B.-C. Gallheber, C. Mieskes, M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck:
Growth of (111)-oriented diamond films on off-axis Ir/YSZ/Si(111)
International Conference on Diamond and Carbon Materials ICDCM Madrid, Spain (2014)
- B.-C. Gallheber, M. Fischer, M. Schreck:
Mosaic spread and highly anisotropic stress states in (111)-oriented heteroepitaxial diamond on Ir/YSZ/Si(111)
International Conference on Diamond and Carbon Materials ICDCM Bad Homburg, Germany (2015)
- B.-C. Gallheber, M. Fischer, O. Klein, M. Schreck:
Anisotropic stress, mosaic spread and dislocation density of heteroepitaxial diamond on Ir/YSZ/Si(111): evolution with thickness and underlying mechanisms
International Conference on Diamond and Carbon Materials ICDCM Le Corum, Montpellier, France (2016)

Auszeichnung mit dem Young Scholar Award in Gold

- B.-C. Gallheber, M. Fischer, M. Mayr, J. Straub M. Schreck:
Complementary analysis of macro- and micro-stress in (111)-oriented heteroepitaxial diamond by X-ray diffraction and μ -Raman spectroscopy
International Conference on Diamond and Carbon Materials ICDCM Gothenburg, Sweden (2017)

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich noch bei all denjenigen bedanken, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt:

- **Prof. Dr. Bernd Stritzker** für die Aufnahme an seinem Lehrstuhl.
- **Prof. Dr. Manfred Albrecht** für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit an seinem sehr gut ausgestatteten Lehrstuhl anzufertigen.
- **Prof. Dr. Achim Wixforth** für seine Bereitschaft, das Zweitgutachten meiner Dissertation zu erstellen.
- **Dr. Matthias Schreck** für die unglaublich kompetente Betreuung dieser Arbeit. Durch seine beeindruckenden Kenntnisse der Materie sowie seinen riesigen Erfahrungsschatz konnten zahlreiche Engpässe und komplexe Problemstellungen gemeistert werden. Darüber hinaus möchte ich mich bei ihm für die sehr freundliche und stets hilfsbereite Art der Betreuung bedanken.
- **Dr. Martin Fischer** für seine stets freundliche und fröhliche Art, mit der er mich bei zahlreichen theoretischen und praktischen Problemen insbesondere bei der Röntgenmessung und speziellen Fragen zum Diamantwachstum unterstützt hat. Durch seine hohe Kompetenz und die viele Zeit, die er sich für mich genommen hat, hat er an vielen Stellen maßgeblich zum Fortschritt meiner Arbeit beigetragen.
- **Dr. Stefan Gsell** für die vielen interessanten und informativen Diskussionen. Mit seiner einzigartigen Art und Weise Wissen zu vermitteln hat er mir bei zahlreichen Gelegenheiten wichtige Hilfestellungen geliefert.
- **Michael Mayr** für die stets kollegiale und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre sowohl während des gesamten Physikstudiums als auch während dieser Arbeit. Insbesondere möchte ich mich für die Hilfe bei den Ramanmessungen sowie bei verschiedenen REM Messungen bedanken.

- **Dr. André Sartori** für die technische und handwerkliche Unterstützung bei hardware- und softwaretechnischen Problemen, die an der verwendeten Reaktionskammer aufgetreten sind. Außerdem möchte ich mich für die Zeit bedanken, die er sich speziell in der Anfangsphase meiner Arbeit für mich genommen hat. Seine kompetente und geduldige Hilfe bei der Einarbeitung in ein neues Themengebiet haben mir den Start sehr erleichtert. Darüber hinaus haben mir auch die nichtphysikalischen Diskussionen mit ihm stets große Freude bereitet.
- **Michael Weinl** für die gute Zusammenarbeit bei sämtlichen elektronischen oder handwerklichen Problemen. Ohne ihn wären viele Probleme, die sich bei der verwendeten Reaktionskammer oder bei verschiedenen Messgeräten ergeben haben, deutlich schwerer zu lösen gewesen. Für die Zeit, die er sich für mich genommen hat, möchte ich mich nochmals herzlich bedanken. Es hat immer großen Spaß gemacht, mit ihm zusammenzuarbeiten.
- **Dr. Oliver Klein** für die hervorragende Zusammenarbeit bei der Durchführung und Auswertung der TEM Messungen. Ohne seine Fachkenntnisse und sein Geschick bei der Probenpräparation hätten einige zentrale Ergebnisse dieser Arbeit nicht gewonnen werden können.
- **Susanne Denzer** für die freundliche Einweisung in das REM und ihre große Hilfsbereitschaft.
- **Christoph Mieskes**, der mit seiner zuvor angefertigten Masterarbeit bereits einige Erkenntnisse gewonnen hatte, auf denen ich aufbauen konnte.
- **Alexander Hartwig** für seine Hilfe bei der Analyse der Verschmutzung meiner Reaktionskammer.
- dem Sekretariatsteam, zu dem in der Zeit meiner Doktorarbeit **Maria Fuso**, **Bettina Schestak**, **Christine Schäfer** und **Claudia Löflath** gehörten. Vielen Dank für die stets freundliche Hilfe bei organisatorischen Problemen aller Art.
- meinen (ehemaligen) Bürokollegen **Dr. Tobias D. Schmidt**, **Lars Jäger**, **Dr. Ulrich Hörmann**, **Alexander Hofmann**, **Manuel Engelmayer** und **Markus Schmid** für die einmalige Atmosphäre in unserem Büro. Ich werde den Spaß und die schöne Zeit, die wir miteinander hatten, immer in guter Erinnerung behalten.
- **Johannes Straub** für die gute Zusammenarbeit bei den Ramanmessungen.
- **allen Mitarbeitern des Lehrstuhls** für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre und die ständige Hilfsbereitschaft.

- **Dr. Pierre Courtois** und **Roland Hehn**, die mich sehr bei meinen Neutronenmessungen am ILL unterstützt haben. Beim ILL möchte ich mich auch herzlich bedanken, dass sie zur Finanzierung meiner Arbeit beigetragen haben.
- **Peter Link**, **Martin Meven** und **Björn Pedersen** vom FRM II in München für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Monochromatorprojekts. Beim FRM II möchte ich mich auch herzlich bedanken, dass sie zur Finanzierung meiner Arbeit beigetragen haben.
- **Wolfgang Reiber**, **Birgit Knoblich** und **Sybille Heidemeyer**, die sowohl bei allen technischen Fragen als auch bei Feierlichkeiten immer mit Rat und Tat zur Seite standen.
- **Patrick Gutmann** für die sehr aufschlussreichen Diskussionen über Plasmaphysik.
- der **Feinmechanischen Werkstatt** für die schnelle und unkomplizierte Abwicklung meiner Wünsche.
- dem **BMBF**, das zur Finanzierung dieser Arbeit beigetragen hat.
- **meinen Eltern** für die Unterstützung während meines Studiums und während meiner Promotion. Ihr wart mir stets eine große Hilfe, wenn ich euch gebraucht habe. Vielen Dank dafür!
- meiner Freundin **Ramona Czogalla** für ihr Verständnis, insbesondere in der Endphase meiner Dissertation.

Lebenslauf des Autors

Persönliche Daten

Name:	Björn-Christoph Siegfried Gallheber
Geburtsdatum:	05.07.1988
Geburtsort:	Villingen-Schwenningen
E-Mail:	bgallheber@gmx.de

Akademischer Werdegang

10/2013 – 12/2017	Promotion an der Universität Augsburg Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des BMBF Projekts „(111)-orientierte Diamantmosaik- kristalle als Monochromatormaterial für Neutronen- streuexperimente“ Betreuer: Dr. Matthias Schreck
10/2010 – 07/2013	Masterstudium in Physik an der Universität Augsburg
10/2007 – 09/2010	Bachelorstudium in Physik an der Universität Augsburg

Schulischer Werdegang

09/1998 – 06/2007	Leonhard-Wagner-Gymnasium Schwabmünchen Abschluss: Abitur
09/1994 – 07/1998	Grundschule Großaitingen